

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
1-47 01 01 «Издательское дело»*

Минск 2011

УДК 54.01(075.8)
ББК 24.1я73-5
Т33

Авторы:

*И. М. Жарский, В. В. Белоусова,
И. В. Бычек, Л. Н. Новикова, В. Г. Матыс*

Рецензенты:

кафедра химии Белорусского национального
технического университета;
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник
Института общей и неорганической химии
НАН Беларуси *А. Н. Третьяк*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Т33 **Теоретические основы химии** : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-47 01 01 «Издательское дело» / И. М. Жарский [и др.]. – Минск : БГТУ, 2011. – 179 с.
ISBN 978-985-530-091-6.

В пособии приведено 380 контрольных заданий по основным разделам учебной дисциплины. Каждый раздел сопровождается кратким теоретическим материалом с примерами решения типовых задач. В пособии также дается содержание типовой учебной программы и методические указания к выполнению контрольных работ.

Учебно-методическое пособие предназначено для выполнения контрольных работ по дисциплине «Теоретические основы химии» студентами специальности 1-47 01 01 «Издательское дело», а также может быть использовано студентами специальностей 1-25 01 07 «Экономика и управление на предприятии», 1-25 01 08 «Бухгалтерский учет, анализ и аудит», 1-26 02 02 «Менеджмент», 1-26 02 03 «Маркетинг».

УДК 54.01(075.8)
ББК 24.1я73-5

ISBN 978-985-530-091-6 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов специальности 1-47 01 01 «Издательское дело», а также может быть использовано студентами экономических специальностей, изучающих дисциплину «Теоретические основы химии».

Методические указания и контрольные задания, которые использовались до настоящего времени, полностью переработаны: внесены изменения в структуру и содержание учебно-методического пособия, исключены темы и задания, потребность в которых отпала в связи с изменением типовых учебных программ, введены новые разделы «Металлы и их соединения» и «Неметаллы и их соединения», необходимые для лучшего усвоения химии элементов.

Учебно-методическое пособие включает 16 разделов, которые соответствуют программе дисциплины «Теоретические основы химии», приведенной в начале пособия. В каждом разделе дается сжатое изложение теоретического материала. Авторы не стремились освещать все подробности рассматриваемых тем, ограничились основными определениями, формулами, положениями, схемами. Приведенная теория представляет по сути компактный конспект лекций для студентов-заочников, который может использоваться для самостоятельного изучения химии и подготовки к зачету и экзамену. Кроме того, в каждом разделе рассматриваются типовые задания с подробными пояснениями, примеры решения задач, правильных обозначений, что должно оказать существенную помощь при выполнении и оформлении контрольных работ.

Каждый раздел пособия завершает большое количество тщательно подобранных контрольных заданий для самостоятельной работы студентов заочной формы обучения. Прежде чем приступить к оформлению контрольных работ, авторы рекомендуют изучить «Методические указания к выполнению контрольных работ».

При изучении дисциплины «Теоретические основы химии» и выполнении заданий не следует ограничиваться только данным изданием, необходимо использовать рекомендуемую литературу и конспект лекций.

ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Общетеоретические вопросы химии

Введение. Химия как раздел естествознания. Значение химии в изучении природы, развитии техники и промышленности. Понятие о материи, веществе и поле. Предмет химии и связь ее с другими науками. Основные понятия и законы химии. Атомно-молекулярное учение. Химические элементы. Атомная масса. Элементы и простые вещества. Изотопный состав элементов. Чистые вещества и смеси. Современная номенклатура неорганических соединений, их химические свойства и получение. Взаимосвязь между основными классами неорганических соединений.

Строение атома. Составные части атома – ядро и электроны; их заряд и масса. Изотопы. Электронные оболочки атомов. Квантовый характер излучения и поглощения энергии. Теория строения атома водорода по Бору. Двойственная корпускулярно-волновая природа электрона. Квантовомеханическая модель атома. Понятие волновой функции. Уравнение Шредингера. Квантовые числа, их физический смысл. Атомные орбитали. Форма электронных облаков для s -, p -, d - и f -состояний. Размещение электронов в атоме. Принцип Паули, правило Хунда. Максимальное число электронов в электронных оболочках и подоболочках. Последовательность энергетических уровней в многоэлектронных атомах. Правила Клечковского. Энергия ионизации атомов и ионов. Сродство к электрону. Электроотрицательность.

Периодический закон Д. И. Менделеева. Современная формулировка периодического закона. Структура периодической системы. Периоды, группы, подгруппы. Изменение свойств элементов в периодической системе. Периодический закон и его роль в изучении химии.

Периодическая система элементов и ее связь со строением атома. Особенности электронного строения атомов в главных и побочных подгруппах; s -, p -, d -, f -элементы.

Радиусы атомов (орбитальные и эффективные) и их изменение по периодической системе. Атомные и ионные радиусы, их зависимость от электронного строения и степени окисления.

Изменение кислотно-основных свойств соединений по группам и периодам периодической системы.

Химическая связь и строение молекул. Электронная природа связи. Типы химической связи. Ковалентная связь. Метод валентных связей. Механизм образования ковалентной связи (спин-валентный, донорно-акцепторный). Свойства ковалентной связи: направленность, насыщенность. Полярная ковалентная связь. Валентность элементов с позиции метода валентных связей. Понятие о валентных углах. Направление валентных связей. Гибридизация волновых функций, примеры sp -, sp^2 -, sp^3 -, sp^3d -, sp^3d^2 -гибридизаций. Заполнение гибридных орбиталей неподеленными парами электронов (на примерах NH_3 , H_2O). Метод Гиллеспи. Характеристики химической связи – длина, прочность. σ и π -связи, их особенности. Делокализация π -связи. Длина одинарных и кратных связей, их энергия. Поляризуемость связи. Строение и дипольный момент молекул.

Ионная связь. Ненаправленность и ненасыщаемость ионной связи. Электростатическое взаимодействие ионов.

Основные положения метода молекулярных орбиталей. Энергетические диаграммы. Связывающие, несвязывающие и разрыхляющие орбитали. Последовательность заполнения молекулярных орбиталей в двухатомных молекулах, образованных элементами I и II периодов. Порядок связи в рамках метода молекулярных орбиталей. Объяснение закономерностей в изменении длин и энергии связи в двухатомных молекулах при помощи метода молекулярных орбиталей. Объяснение магнитных свойств и возможности существования двухатомных частиц при помощи метода молекулярных орбиталей (на примерах H_2 , He_2 , O_2 , O_2^+ , O_2^- , CO , NO и др.).

Водородная связь. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь; длина и энергия водородной связи. Влияние водородной связи на свойства веществ.

Агрегатное состояние вещества как проявление взаимодействия между частицами вещества. Ориентационное, индукционное и дисперсионное межмолекулярное взаимодействие; твердое, жидкое, газообразное и плазменное состояние вещества. Аморфное и кристаллическое состояние вещества.

Металлическое состояние, его особенности. Проводники, полупроводники и диэлектрики.

Энергетика химических процессов. Энергетические эффекты химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия, их физический смысл. Термохимические уравнения. Закон Гесса и следствия из него. Применение закона Гесса для вычисления изменения энтальпии в различных процессах. Экзо- и эндотермические реакции. Стандартное состояние вещества. Стандартная температура. Стандартная энтальпия образования из простых веществ и стандартная энтальпия сгорания.

Понятие об энтропии. Уравнение Больцмана. Стандартная энтропия. Расчет стандартного изменения энтропии в процессе химической реакции.

Понятие об энергии Гиббса и ее изменении как меры реакционной способности. Связь энергии Гиббса с энтальпией и энтропией. Критерий самопроизвольности процессов. Энтальпийный и энтропийный факторы процессов. Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции. Использование справочных данных для термохимических расчетов.

Химическое равновесие. Необратимые и обратимые процессы. Гомогенные и гетерогенные равновесия. Условия химического равновесия. Константа равновесия в гомогенных и гетерогенных системах, ее связь с термодинамическими функциями. Степень превращения исходных веществ. Расчет равновесных и исходных концентраций. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации реагентов на смещение химического равновесия.

Химическая кинетика. Термодинамические и кинетические критерии протекания химических реакций. Гомогенные и гетерогенные реакции. Понятие о скорости химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции. Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Теория переходного состояния. Понятие об активированном комплексе. Понятие о цепных реакциях. Каталитические реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Примеры каталитических процессов в промышленности.

Основные характеристики растворов. Общая характеристика растворов. Классификация растворов. Характеристика

межмолекулярного взаимодействия в растворах. Растворимость газообразных, жидких и твердых веществ в жидкостях. Закон Генри. Факторы, влияющие на растворимость. Процессы, сопровождающие образование растворов. Способы выражения состава растворов. Массовая доля, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, моляльность, молярная доля. Расчеты, связанные с приготовлением растворов заданной концентрации.

Растворы неэлектролитов. Диаграмма состояния воды. Идеальные растворы. Законы Рауля. Давление насыщенного пара компонентов идеального раствора. Температура кипения и кристаллизации. Криоскопия, эбуллиоскопия. Неидеальные растворы. Понятие об активности. Стандартные состояния компонентов раствора. Отклонения от закона Рауля и их причины. Растворимость газов, жидкостей и твердых тел в неидеальных растворах.

Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Кислоты, основания, соли с позиции теории Аррениуса. Роль растворителя в процессе распада электролита на ионы. Диэлектрическая проницаемость растворителя. Сольватация ионов и молекул. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации, ее связь с изотоническим коэффициентом. Константа диссоциации и закон разбавления Оствальда. Ступенчатая диссоциация слабых электролитов. Влияние одноименных ионов на равновесие диссоциации слабого электролита в растворе. Состояние сильных электролитов в водных растворах. Кажущаяся степень диссоциации в растворах сильных электролитов. Определение концентрации ионов в растворах. Ионные реакции. Современные теории кислот и оснований.

Ионное произведение воды. Водородный показатель. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов в нейтральных, щелочных и кислых растворах. Водородный показатель pH. Понятие о кислотно-основных индикаторах. Расчет pH растворов.

Гетерогенное химическое равновесие в растворах электролитов. Насыщенные растворы. Равновесие в системе, состоящей из насыщенного раствора электролита и его кристаллов. Растворимость малорастворимых электролитов. Произведение растворимости. Факторы, влияющие на растворимость малорастворимых электролитов. Условия осаждения и растворения малорастворимого электролита. Расчет растворимости малорастворимого

электролита при заданном значении произведения растворимости и определение произведения растворимости при заданном значении растворимости.

Гидролиз солей. Гидролиз. Различные случаи гидролиза. Совместный гидролиз. Запись уравнений гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Степень гидролиза. Константа гидролиза. Факторы, способствующие гидролизу и подавляющие его. Расчет pH растворов при гидролизе солей.

Комплексные соединения. Комплексообразователи. Различные типы комплексных соединений и лигандов. Координационное число. Комплексные анионы, катионы, нейтральные комплексы. Классификация комплексов по типу координируемых лигандов. Номенклатура комплексных соединений. Равновесие в растворах комплексных соединений. Константа нестойкости. Условия разрушения комплексных соединений.

Окислительно-восстановительные реакции. Процессы окисления и восстановления. Степень окисления. Важнейшие окислители и восстановители. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Изменение окислительно-восстановительных свойств веществ в связи с положением элементов в группах и периодах. Анализ возможных продуктов окислительно-восстановительных реакций. Влияние температуры, концентрации реагентов, их природы, среды на глубину и направление протекания окислительно-восстановительных процессов. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методами электронного и ионно-электронного баланса.

Электрохимические процессы. Понятие об электродных потенциалах. Стандартный водородный электрод как электрод сравнения. Стандартные электродные потенциалы. Электрохимический ряд напряжений металлов. Факторы, определяющие положение металла в ряду напряжений. Зависимость величины электродного потенциала от концентрации участников электродной реакции и от температуры. Уравнение Нернста. Гальванические элементы, их электродвижущая сила, ее определение. Использование таблиц электродных потенциалов для решения вопроса о возможности протекания окислительно-восстановительных реакций. Расчет стандартного изменения энергии Гиббса и константы химического равновесия окислительно-восстановительных реакций. Практическое использование гальванических элементов. Аккумуляторы.

Электролиз. Электролиз как окислительно-восстановительный процесс. Электролиз расплавов и водных растворов электролитов. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Потенциал разложения. Понятие о перенапряжении. Законы Фарадея. Практическое использование электролиза. Электрохимическое получение и рафинирование металлов.

Коррозия металлов. Основные виды коррозии. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия. Методы защиты металлов от коррозии. Изоляция металлов от агрессивной среды, защитные покрытия. Электрохимические методы защиты: протекторная, катодная и анодная защита.

Неорганическая химия

Группа VII-A. Общая характеристика *p*-элементов VII группы, степени окисления элементов, нахождение в природе. Простые вещества, их строение, свойства. Особенности фтора и хлора. Лабораторные и промышленные методы получения галогенов. Отношение галогенов к воде, щелочам. Водородные соединения галогенов, их получение, особенности. Ассоциация молекул фторида водорода. Гидрофториды калия. Галогениды. Восстановительные свойства галогеноводородных кислот и их солей. Оксиды галогенов, их получение, свойства. Кислородсодержащие кислоты, строение, способы получения, свойства. Соли кислородсодержащих кислот, их получение. Сопоставление кислотных и окислительных свойств кислородсодержащих кислот и солей. Использование галогенов и их соединений.

Группа VI-A. Общая характеристика *p*-элементов VI группы. Степени окисления элементов, нахождение в природе. Кислород, общая характеристика, получение, свойства. Строение молекулы. Озон, его получение, строение, свойства. Вода. Строение молекулы. Структура льда. Особенности воды как растворителя. Пероксид водорода, его получение, строение, свойства. Кислотные и окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода. Пероксиды металлов. Использование кислорода и его соединений. Сера, селен, теллур. Общая характеристика, нахождение в природе, получение, свойства. Соединения серы с водородом, получение, строение, свойства. Изменение свойств в ряду

$H_2S - H_2Se - H_2Te$. Сульфиды, их получение, свойства. Растворимость и гидролиз сульфидов. Полисульфиды. Кислородные соединения серы, их строение, получение, свойства. Полимеризация триоксида серы. Серная кислота, получение, свойства, взаимодействие с металлами и неметаллами. Соли серной кислоты, их свойства. Сульфиты, их окислительно-восстановительные свойства. Дисерная кислота. Тиосерная кислота, тиосульфат натрия. Политионовые и пероксокислоты серы. Применение серы, селена, теллура и их соединений.

Группа V-A. Общая характеристика *p*-элементов V группы. Степени окисления, наиболее распространенные в природе соединения. Азот, общая характеристика. Строение молекулярного азота, его свойства, получение. Проблема связанного азота и пути ее решения. Водородные соединения. Аммиак, строение молекулы, получение и свойства. Соли аммония, получение, свойства, термическая устойчивость. Оксиды азота, их получение, строение, свойства. Кислородсодержащие кислоты. Азотистая кислота, ее строение, свойства. Нитриты, их свойства. Азотная кислота, получение, строение, свойства, взаимодействие с металлами. Нитраты, их термическая устойчивость, окислительная активность. Механизм действия «царской водки» на благородные металлы. Использование азота и его соединений. Азотные удобрения.

Фосфор, общая характеристика, нахождение в природе, аллотропные модификации, их получение, строение, свойства. Водородные соединения фосфора, соли фосфония. Фосфиды металлов. Галогениды фосфора, получение, гидролиз. Оксиды фосфора(III), (V), получение, строение, свойства. Использование фосфора и его соединений. Фосфорные удобрения.

Мышьяк, сурьма, висмут, общая характеристика, получение, свойства, применение. Соединения мышьяка, сурьмы и висмута, их применение.

Группа IV A. Общая характеристика *p*-элементов IV группы, характерные степени окисления, смена их устойчивости в ряду углерод – свинец. Углерод, общая характеристика, нахождение в природе. Аллотропные модификации, строение, свойства. Оксиды углерода(II), (IV), строение, свойства, получение. Карбонилы металлов. Цианид водорода и цианиды металлов, их получение и свойства. Угольная кислота и ее соли. Использование углерода и его неорганических соединений.

Кремний, общая характеристика, нахождение в природе, получение, свойства, использование. Водородные соединения кремния, их получение и свойства. Галогениды кремния. Гексафторкремниевая кислота. Оксид кремния(IV), строение, химические свойства. Кислоты кремния, структура, свойства. Соли кремниевых кислот. Стекло. Ситаллы. Германий, олово, свинец, общая характеристика, получение, свойства. Оксиды и гидроксиды, их амфотерность. Применение германия, олова, свинца и их соединений.

Группа III-A. Общая характеристика *p*-элементов III группы, валентные возможности, степени окисления. Бор, нахождение в природе, получение, свойства. Соединения бора с водородом, их получение, строение, свойства. Бориды, их получение и свойства. Оксид бора и борные кислоты, получение и свойства. Бораты, бора. Галогениды бора, их свойства. Применение соединений бора. Алюминий, общая характеристика, нахождение в природе, получение, свойства, использование. Оксид и гидроксид алюминия, их получение и свойства. Алюминаты. Алюмосиликаты. Галогениды, строение и свойства. Общая характеристика солей алюминия, их растворимость, гидролиз. Квасцы. Применение соединений алюминия. Галлий, индий, таллий, общая характеристика, получение, свойства, применение.

Группа II-A. Общая характеристика *s*-элементов II группы, нахождение в природе, получение, применение и свойства. Гидриды, оксиды, гидроксиды, их получение и свойства. Общая характеристика солей, их растворимость, гидролиз. Применение соединений. Жесткость воды, способы устранения. Вяжущие материалы. Закономерности изменения свойств металлов и однотипных соединений в ряду бериллий – радий.

Группа I-A. Общая характеристика, нахождение в природе, способы получения, химические свойства *s*-элементов I группы. Сравнение химической активности щелочных металлов. Гидриды, оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды. Гидроксиды, их получение и свойства. Соли щелочных металлов, их растворимость, термическая устойчивость, способность к гидролизу. Промышленное получение соды. Особенности химии лития. Применение щелочных металлов и их соединений.

Водород, его место в периодической системе, нахождение в природе. Строение молекулы по методу валентных связей

и молекулярных орбиталей. Получение водорода, химические свойства. Гидриды, их классификация, получение, свойства.

Общая характеристика элементов побочных подгрупп. Свойства переходных металлов, электронные конфигурации атомов. Общие закономерности в характере изменения строения атомов, радиусов и энергии ионизации атомов. Многообразие степеней окисления элементов побочных подгрупп. Характер изменения в подгруппах кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств однотипных соединений. Реакции комплексообразования с участием *d*-элементов.

Общая характеристика элементов семейства железа. Нахождение в природе, методы получения. Чугун и сталь. Оксиды, гидроксиды, соли. Зависимость кислотно-основных, окислительно-восстановительных свойств от степени окисления. Использование железа и его соединений.

Свойства *d*-элементов VII группы. Марганец, получение, свойства. Соединения марганца(II), (III), (IV), (VI), (VII). Оксиды, гидроксиды. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца в зависимости от среды.

Свойства *d*-элементов VI группы. Хром, валентные возможности, степени окисления, получение, свойства. Комплексные соединения хрома(III). Соединения хрома(II), (III), (VI).

Неорганическая химия и окружающая среда. Круговорот элементов (кислорода, азота, серы, углерода, фосфора и др.) в природе. Факторы, нарушающие круговорот. Загрязнение окружающей среды, источники загрязнений. Загрязнение атмосферы (оксиды углерода, серы, азота, аэрозоли), ее охрана. Литосфера, ее охрана. Гидросфера и ее охрана. Экологические проблемы химизации народного хозяйства. Современные проблемы неорганической химии, перспективы ее развития.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

По дисциплине «Теоретические основы химии» студент должен выполнить две контрольные работы: контрольная работа № 1 включает 10 заданий, а контрольная работа № 2 – 9 заданий.

При оформлении контрольной работы нужно помнить:

1. Номер варианта контрольной работы определяют две последние цифры номера зачетной книжки. Например, если номер зачетной книжки 11-256**07**, то в таблице вариантов контрольных работ находите номер варианта **07**. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту или без указания номера зачетной книжки, не рассматривается.

2. Контрольную работу нужно выполнять в отдельной тетради, в которой следует оставить широкие поля (4–5 см) для записи замечаний и пояснений преподавателем, рецензирующим работу.

3. Условия заданий должны быть переписаны полностью, при этом следует указывать номера заданий, приведенные в методических указаниях.

4. В конце контрольной работы необходимо привести список использованной литературы.

5. Работа должна быть оформлена аккуратно, разборчивым почерком (или распечатана), при этом не допускается произвольное сокращение слов.

6. При решении расчетных задач пользуйтесь современной справочной литературой, например справочником [14].

При невыполнении данных требований работа может быть возвращена на доработку студенту.

Контрольные работы следует высылать на проверку в соответствии с учебным графиком.

Если контрольная работа не зачтена, в нее необходимо внести исправления в соответствии с замечаниями рецензента и выслать на повторную проверку.

Студент должен быть готовым к собеседованию по материалу зачетных контрольных работ.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Основные понятия, используемые при начальном изучении химии, т. е. в курсе общей химии, – это атом, химический элемент, моль, эквивалент, относительная атомная (молекулярная) масса, молярная масса и др.

Атом – это наименьшая химически неделимая частица вещества, состоящая из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена практически вся масса атома, и отрицательно заряженных электронов,двигающихся вокруг ядра.

Химический элемент – вид атомов с определенным зарядом ядра.

Моль – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов и т. д.), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Атомная единица массы (а. е. м.) – $\frac{1}{12}$ часть массы изотопа углерода ^{12}C .

$$1 \text{ а. е. м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ г.}$$

Относительная атомная (молекулярная) масса – масса атома (молекулы), выраженная в атомных единицах массы. Эта величина безразмерная и обозначается A_r (атом) или M_r (молекула).

Молярная масса вещества – масса 1 моль вещества. Она выражается в г/моль и обозначается M .

В химии часто пользуются величиной количества вещества, выражаемой в молях. Количество вещества обычно обозначают n :

$$n(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X})},$$

где $m(\text{X})$ – масса вещества X, г; $M(\text{X})$ – молярная масса вещества X, г/моль.

Эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода, или в данной окислительно-восстановительной

реакции – одному электрону. Эквивалент вещества обозначается химической формулой вещества, перед которой ставится правильная дробь в виде $\frac{1}{z}$. Например, $\frac{1}{2}\text{H}_2$, $\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$ или $\frac{1}{z}\text{FeCl}_3$.

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности обозначают f или $\frac{1}{z}$. Он может быть равен 1 или быть меньше ее.

Молярная масса эквивалента вещества – масса 1 моль эквивалентов вещества. Она равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу:

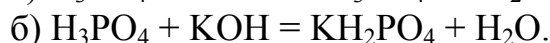
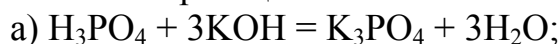
$$M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = \frac{1}{z}M(\text{X}).$$

Количество вещества эквивалента может быть найдено по следующим формулам:

$$n\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = \frac{m(\text{X})}{M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)} = \frac{m(\text{X})}{\frac{1}{z}M(\text{X})} = zn(\text{X}).$$

Фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента вещества зависят от реакции, в которой участвует вещество.

! Пример 1. Вычислите молярную массу эквивалента фосфорной кислоты в реакциях:



Решение.

а) из данной реакции видно, что в молекуле H_3PO_4 происходит замещение трех атомов водорода на ионы калия, т. е. одному иону водорода эквивалентна $\frac{1}{3}$ молекулы H_3PO_4 . Фактор эквивалентности H_3PO_4 равен $\frac{1}{3}$. Молярная масса эквивалента H_3PO_4 равна

$$M\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{3}M(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} \cdot 98 = 32,67 \text{ г/моль}.$$

б) в данной реакции происходит замещение одного атома водорода в молекуле H_3PO_4 на ион калия, т. е. одному иону водорода эквивалентна одна молекула H_3PO_4 . Фактор эквивалентности H_3PO_4 в данном случае равен 1, а молярная масса эквивалента

$$M\left(\frac{1}{1}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{1}{1}M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 \cdot 98 = 98 \text{ г/моль.}$$

Ответ: а) 32,67 г/моль; б) 98 г/моль.

К основным законам химии обычно относят закон сохранения массы, закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон Авогадро, а также газовые законы.

Закон сохранения массы – массы веществ, вступивших в химическую реакцию, равны массам получившихся продуктов реакции.

Закон постоянства состава – каждое химическое соединение, независимо от способа получения, имеет один и тот же постоянный состав.

Закон эквивалентов – массы реагирующих веществ прямо пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ:

$$\frac{m(\text{A})}{m(\text{B})} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{A}\right)}{M\left(\frac{1}{z}\text{B}\right)},$$

где А и В – формулы реагирующих веществ. Закон эквивалентов может быть записан в другом виде: количества вещества эквивалента для всех веществ, участвующих в реакции, равны:

$$n\left(\frac{1}{z}\text{A}\right) = n\left(\frac{1}{z}\text{B}\right) = \dots$$

Закон Авогадро – в равных объемах различных газов при одинаковых внешних условиях содержится одинаковое число молекул. Следствия из этого закона:

1) 1 моль любого газа при одинаковых внешних условиях занимает одинаковый объем. Эта величина называется **молярный объем газа**. При нормальных условиях (давление – 101 325 Па, температура – 273 К) молярный объем газа равен 22,4 л. Эта величина обозначается

$$V_m = 22,4 \text{ л/моль.}$$

Объем любого газа при n . у. может быть найден через количество вещества:

$$V = nV_m.$$

Молярный объем эквивалента газообразного вещества равен

$$V_m \left(\frac{1}{z} X \right) = \frac{1}{z} V_m.$$

2) 1 моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц. Это число называют постоянной Авогадро и обозначают

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Число структурных единиц вещества связано с количеством вещества:

$$N = nN_A.$$

3) относительная плотность одного газа (А) по другому (В) равна отношению молярных масс газов:

$$D_B(A) = \frac{M(A)}{M(B)}.$$

Для газообразных веществ взаимосвязь между объемом газа, его количеством и условиями, при которых находится газ (давление и температура) определяется *уравнением Менделеева – Клапейрона* (уравнение состояния идеального газа):

$$PV = nRT,$$

где P – давление газа, Па; V – объем газа, м³; n – количество вещества газа, моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – абсолютная температура, К.

Если имеется смесь нескольких газов, то уравнение Менделеева – Клапейрона можно записать для каждого газа в смеси:

$$P_i V = n_i RT,$$

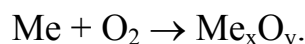
где P_i – парциальное давление i -того газа в смеси, Па; V – объем смеси газов, м³; n_i – количество вещества i -того газа в смеси, моль.

Сумма парциальных давлений газов равна общему давлению:

$$P = \sum_i P_i.$$

! **Пример 2.** При сгорании 5 г металла образовалось 9,44 г оксида металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

Решение. Воспользуемся законом эквивалентов. Имеется реакция, которую можно выразить схемой:



Запишем выражение закона эквивалентов для взаимодействующих металла и кислорода:

$$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{O})} = \frac{M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right)}{M\left(\frac{1}{z}\text{O}\right)}.$$

Массу кислорода найдем из закона сохранения массы:

$$m(\text{O}) = m(\text{MeO}) - m(\text{Me}) = 9,44 - 5 = 4,44 \text{ г.}$$

Для кислорода фактор эквивалентности равен $\frac{1}{2}$, поскольку реакция является окислительно-восстановительной и один атом кислорода принимает 2 электрона. Тогда молярная масса эквивалента кислорода будет равна

$$M\left(\frac{1}{z}\text{O}\right) = \frac{1}{z}M(\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot 16 = 8 \text{ г/моль.}$$

Из выражения для закона эквивалентов находим молярную массу эквивалента металла:

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Me}\right) = \frac{m(\text{Me})M\left(\frac{1}{z}\text{O}\right)}{m(\text{O})} = \frac{5 \cdot 8}{4,44} = 9 \text{ г/моль.}$$

Ответ: 9 г/моль.

! **Пример 3.** При некоторой температуре плотность паров серы по воздуху составляет 8,83. Из скольких атомов состоит молекула серы при этой температуре?

Решение. Относительная плотность паров серы по воздуху равна отношению молярной массы паров серы, состоящих из молекул S_x к средней молярной массе воздуха:

$$D_{\text{возд}}(\text{S}_x) = \frac{M(\text{S}_x)}{M_{\text{возд}}}.$$

Средняя молярная масса воздуха принимается равной 29 г/моль. Найдем молярную массу паров серы:

$$M(S_x) = D_{\text{возд}}(S_x) M_{\text{возд}} = 8,83 \cdot 29 = 256,07 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса численно совпадает с относительной молекулярной массой молекул серы: $M_r(S_x) = 256,07$. Число атомов серы в молекуле будет равно отношению относительной молекулярной массы к относительной атомной массе серы:

$$x = \frac{M_r(S_x)}{A_r(S)} = \frac{256,07}{32} \approx 8.$$

Ответ: из 8 атомов (S_8).

! **Пример 4.** При 17°C и давлении 780 мм рт. ст. масса 624 мл газа равна 1,56 г. Вычислите молярную массу газа.

Решение.

Для нахождения молярной массы газа воспользуемся уравнением Менделеева – Клапейрона, которое можно записать в следующем виде:

$$PV = nRT.$$

Выразим количество вещества газа:

$$n = \frac{PV}{RT}.$$

Представим значения всех величин в единицах СИ:

$$P = 780 \text{ мм рт. ст.} = \frac{780}{760} \cdot 101\,325 = 103\,991 \text{ Па}$$

(так как 760 мм рт. ст. = 101 325 Па = 1 атм);

$$V = 624 \text{ мл} = 624 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3;$$

$$T = 17^\circ\text{C} = 17 + 273 = 290 \text{ К.}$$

Вычислим количество вещества газа:

$$n = \frac{103\,991 \cdot 624 \cdot 10^{-6}}{8,31 \cdot 290} = 0,0269 \text{ моль.}$$

Зная массу газа и его количество вещества, выразим молярную массу газа:

$$M = \frac{m}{n} = \frac{1,56}{0,0269} \approx 58 \text{ г/моль.}$$

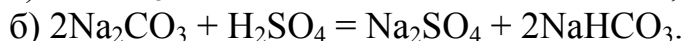
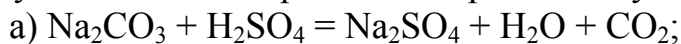
Ответ: 58 г/моль.

? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Что называется эквивалентом, фактором эквивалентности вещества? При взаимодействии ортофосфорной кислоты с гидроксидом кальция образуется гидрофосфат кальция. Напишите уравнение протекающей реакции и вычислите молярную массу эквивалента кислоты.

2. Сформулируйте закон эквивалентов. Запишите математическое выражение закона эквивалентов с использованием молярного объема эквивалента газообразного вещества. Вычислите молярную массу эквивалента металла, если на окисление металла массой 8,34 г израсходовано 689 мл (н. у.) кислорода.

3. Что называется молярной массой эквивалента вещества? Зависит ли молярная масса эквивалента вещества от характера его взаимодействия с другими веществами? Вычислите молярную массу эквивалента карбоната натрия в следующих реакциях:



4. Что называется относительной плотностью газа? Относительная плотность паров фосфора по азоту равна 4,43. Из скольких атомов состоят молекулы фосфора?

5. Что понимается под нормальными условиями для газов? Какое количество вещества заключено в 1 л азота при нормальных условиях?

6. Что называется парциальным давлением газа в смеси? В сосуд объемом 10 л поместили 0,8 моль азота и 0,2 моль кислорода. Вычислите парциальные давления (в атм) азота и кислорода в смеси. Чему равно общее давление смеси газов?

7. Рассчитайте, используя уравнение Менделеева – Клапейрона, чему равен молярный объем газа при температуре 25°C и давлении 740 мм рт. ст.

8. Что называется молярной массой эквивалента вещества? При восстановлении водородом 5 г оксида металла получено 1,225 г воды. Определите молярную массу эквивалента металла.

9. Сформулируйте закон эквивалентов. Вычислите молярную массу эквивалента металла, если из 2,69 г хлорида металла получено 1,95 г гидроксида металла.

10. Что называется фактором эквивалентности вещества? При взаимодействии 14 г железа с кислородом образовалось 20 г оксида. Вычислите молярную массу эквивалента и фак-

тор эквивалентности железа в данном оксиде и составьте формулу оксида.

11. Что называется молярной массой вещества? Найдите молярную массу газа, если известно, что масса 1 л этого газа при 20°C и давлении 730 мм рт. ст. равна 0,68 г.

12. Что называется молярной массой эквивалента вещества? При растворении 0,27 г металла в кислоте выделилось 118 мл водорода при 21°C и 101,8 кПа. Определите молярную массу эквивалента металла.

13. Сформулируйте закон Авогадро. Одинаковое ли число молекул содержится в 1 м³ газообразного CO₂ и в 1 м³ воздуха, находящихся при одинаковых внешних условиях? Ответ мотивируйте. Сколько молекул содержится в 1 м³ (н. у.) CO₂?

14. Что называется относительной молекулярной (атомной) массой? 1 л неизвестного газа при 20°C и давлении 105 кПа обладает массой 1,207 г. Определите относительную молекулярную массу газа.

15. Сформулируйте закон эквивалентов. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла, если известно, что из 1,153 г оксида металла получено 2,738 г его хлорида.

16. Что такое молярный объем эквивалента вещества? Определите молярную массу эквивалента металла, если известно, что 0,133 г этого металла вытеснили из кислоты 50,3 мл водорода, измеренного при 20°C и давлении 739 мм рт. ст.

17. Сформулируйте следствия из закона Авогадро. Рассчитайте относительную плотность по водороду смеси кислорода и водорода, в которой мольное соотношение водорода и кислорода составляет 2 к 1. Чему равна средняя молярная масса такой смеси?

18. Что понимается в химии под количеством вещества? Рассчитайте, какое количество вещества оксида кальция получится при полном разложении 1 кг CaCO₃.

19. Сформулируйте закон постоянства состава. Медь образует два оксида, в одном из которых содержание кислорода составляет 20,1% (мас.), а в другом 11,2% (мас.). Каков простейший состав оксидов меди?

20. Запишите математическое выражение закона эквивалентов в разных формах. 8,446 г фосфористой кислоты (H₃PO₃) прореагировало с 0,103 моль гидроксида натрия. Вычислите молярную массу эквивалента фосфористой кислоты. Чему равна основность кислоты?

СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Атомы – мельчайшие частицы вещества, которые можно рассматривать как совокупность положительного и отрицательного зарядов. В центре атома находится ядро, оно является носителем положительного заряда. Ядра атомов состоят из протонов p и нейтронов n . *Протоны* – положительно заряженные частицы, количество которых равно порядковому номеру элемента в периодической системе. *Нейтроны* не обладают зарядом, но имеют массу, близкую к массе протона, и их число равно разности между атомной массой и числом протонов. Например, в состав атома Pb, имеющего порядковый номер 82 и массовое число 207, входят 82 p и $207 - 82 = 125 n$. Атомы, содержащие в ядрах одинаковое число протонов, но различное количество нейтронов, называются *изотопами* (${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$).

Вокруг ядра движутся отрицательно заряженные электроны. Число электронов равно заряду ядра. Движение электронов вокруг ядра описывается *квантовыми числами*.

n – *главное* квантовое число, определяет энергию электрона, характеризует электронное облако, его величину, т. е. расстояние электрона от ядра атома. Оно может принимать целочисленные значения: 1, 2, 3, ..., ∞ .

l – *орбитальное* (побочное) квантовое число, определяет форму электронного облака, принимает значения от 0 до $n - 1$. Электроны могут занимать орбитали четырех различных типов в зависимости от значения l , которые называют s -, p -, d - и f -орбиталями:

l	0	1	2	3
	s	p	d	f

m_l – *магнитное* квантовое число, определяет пространственную ориентацию электронного облака, принимает значения в интервале $-l \dots 0 \dots +l$. Число значений m_l соответствует числу орбиталей в подуровне. Например: $l = 1$, m_l принимает три значения: -1 , 0 , $+1$, т. е. p -орбиталей в подуровне – три.

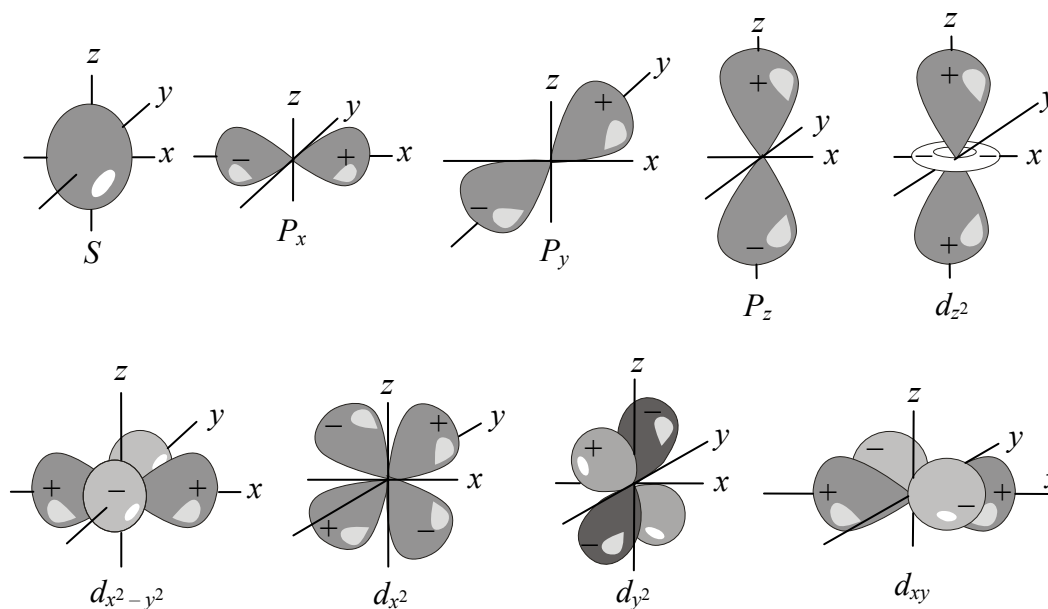
s – **спиновое** квантовое число, характеризует вращение электрона вокруг собственной оси по часовой стрелке и против нее, поэтому принимает два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Каждый электрон имеет набор из четырех квантовых чисел.

Возможные значения четырех квантовых чисел для всех электронов, которые могут располагаться на первых четырех энергетических уровнях, приведены в табл.

Энергетический уровень n	Подуровень l	Орбиталь m_l	Спин m_s	Максимальное число электронов на подуровне
1	s 0	0	$+1/2$ $-1/2$	2
2	s 0	0	$+1/2$ $-1/2$	2
2	p 1	-1, 0, +1	$+1/2$ $-1/2$	6
3	s 0	0	$+1/2$ $-1/2$	2
3	p 1	-1, 0, +1	$+1/2$ $-1/2$	6
3	d 2	-2, -1, 0, +1, +2	$+1/2$ $-1/2$	10
4	s 0	0	$+1/2$ $-1/2$	2
4	p 1	-1, 0, +1	$+1/2$ $-1/2$	6
4	d 2	-2, -1, 0, +1, +2	$+1/2$ $-1/2$	10
4	f 3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$+1/2$ $-1/2$	14

Формы и способы ориентации s -, p - и d -орбиталей изображены ниже.



Внутри каждого из приведенных контуров сосредоточена основная часть электронной плотности. Обозначенные алгебраические знаки определяются знаком волновой функции в данной области пространства.

Для правильного понимания химических свойств элементов необходимо знать и учитывать электронное строение атомов. Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и электронным орбиталям происходит в соответствии с принципом Паули, правилом Хунда, принципом наименьшей энергии (правило Клечковского).

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

В соответствии с принципом Паули каждая орбиталь не может содержать более двух электронов:

$\boxed{\uparrow\downarrow}$ – разрешенное расположение спинов;

$\boxed{\downarrow\downarrow}\boxed{\uparrow\uparrow}$ – неразрешенное расположение спинов.

Следствие из принципа Паули: максимальное число электронов на энергетическом уровне равно удвоенному квадрату главного квантового числа $2n^2$.

Следствие из принципа Паули позволяет определить емкость энергетических уровней:

первый	$2 \cdot 1^2 = 2$ электрона;
второй	$2 \cdot 2^2 = 8$ электронов;
третий	$2 \cdot 3^2 = 18$ электронов;
четвертый	$2 \cdot 4^2 = 32$ электрона.

Правило Хунда: электроны в пределах данного подуровня располагаются так, чтобы суммарное спиновое число их было максимальным (по абсолютному значению).

Электроны стремятся избегать одной и той же орбитали, насколько это совместимо с энергетическими требованиями. Электроны, занимающие орбитали поодиночке, имеют одинаковые спины. Такие электроны называются неспаренными.

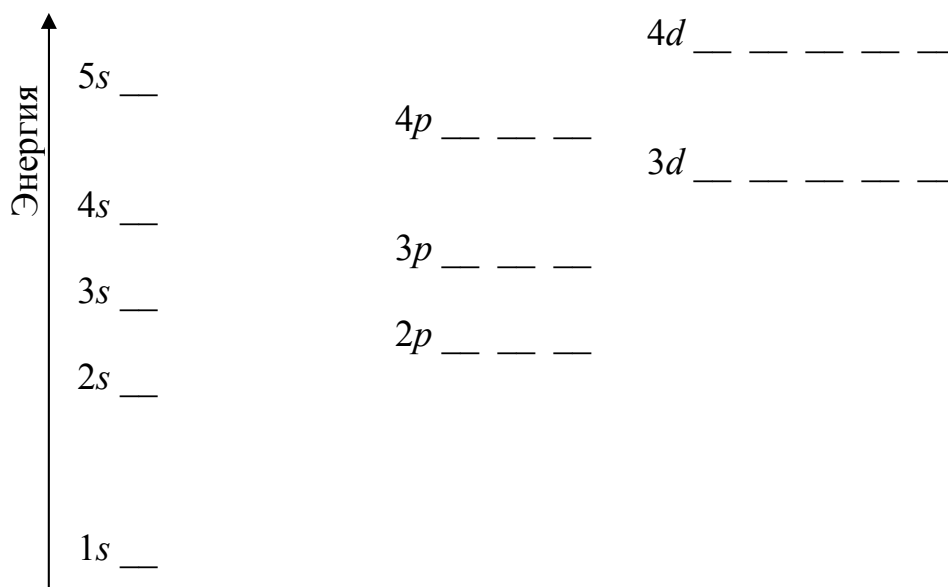
В соответствии с этим правилом заселение орбиталей парами электронов начинается только тогда, когда все орбитали подуровня содержат по одному электрону.

Принцип наименьшей энергии: в невозбужденном атоме электроны располагаются таким образом, чтобы энергия атома была минимальной, т. е. в первую очередь заполняются орбитали с наименьшей энергией.

В соответствии с принципом наименьшей энергии энергетические уровни должны заполняться в последовательности от 1 к 7, а подуровни в последовательности $s - p - d - f$.

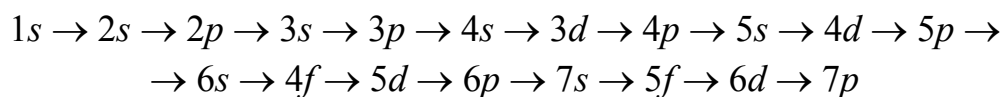
Принцип наименьшей энергии справедлив только для основных состояний атомов. Если атом находится в возбужденном состоянии, электроны могут находиться на любых орбиталях атомов.

Иллюстрация принципа наименьшей энергии:



Правило Клечковского: энергия орбиталей увеличивается в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$, а при одинаковой сумме этих чисел – в порядке возрастания главного квантового числа.

Энергетические уровни и подуровни заполняются в такой последовательности:

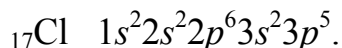


Запись электронной конфигурации атома может быть полной или сокращенной. В случае записи полной электронной конфигурации указывают распределение всех электронов, имеющихся в атоме, по уровням и подуровням. В случае записи сокращенной электронной конфигурации указывают распределение только валентных электронов.

! **Пример 1.** Распределите электроны по энергетическим уровням и подуровням для атома хлора.

Решение. Хлор находится в третьем периоде, порядковый номер 17, значит его 17 электронов распределены на трех энергетических уровнях.

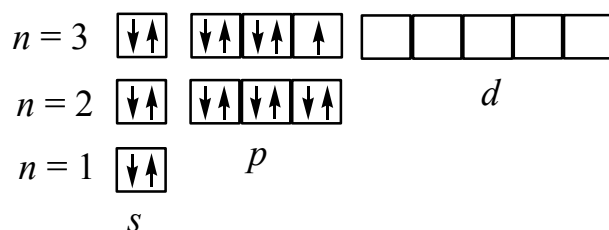
В соответствии с последовательностью заполнения уровней и подуровней электронная формула хлора имеет вид



Сокращенная электронная формула:

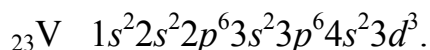


Электронно-графическая формула отражает распределение электронов по квантовым ячейкам:

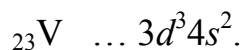


! **Пример 2.** Распределите электроны по энергетическим уровням и подуровням для атома с порядковым номером 23.

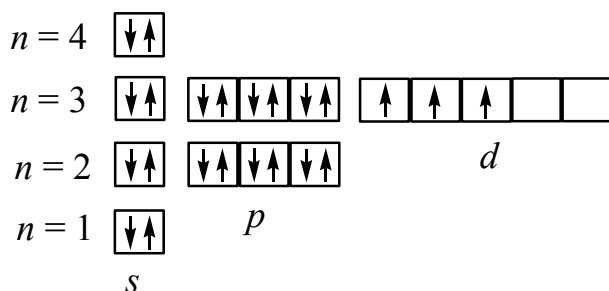
Решение. Элемент с порядковым номером 23 – это ванадий, находящийся в четвертом периоде, следовательно, его 23 электрона распределены на четырех энергетических уровнях:



Сокращенная электронная формула:



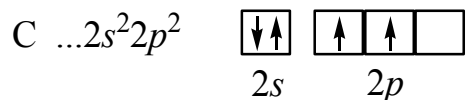
Электронно-графическая формула распределения электронов по квантовым ячейкам для атома ванадия имеет вид



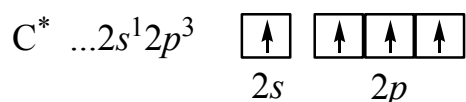
В зависимости от того, на каком энергетическом подуровне располагается последний электрон, элементы делятся на *s*-, *p*-, *d*-

и f -элементы. Так, хлор является p -элементом, а ванадий – d -элементом.

Различают основное (невозбужденное) состояние атома и возбужденное состояние, когда число неспаренных электронов может увеличиться за счет «распаривания» неподеленных пар в пределах данного энергетического уровня:



в возбужденном состоянии:



В этом случае атом способен образовывать большее число связей и проявляет бóльшую валентность. «Распаривание» электронов требует затраты энергии, которая компенсируется за счет энергии, выделяющейся при образовании связей. Переход электрона на свободные орбитали другого уровня энергетически невыгоден.

Послойное заполнение электронных оболочек атомов химических элементов объясняет периодическое изменение их физических и химических свойств. Периодическое изменение свойств элементов с увеличением порядкового номера является следствием периодического изменения числа электронов на внешних энергетических уровнях.

Элементы, имеющие одинаковую электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня, составляют группы периодической системы. Номер группы совпадает с числом валентных электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне у s - и p -элементов (главные А подгруппы) или на внешнем и d -предвнешнем подуровнях у d -элементов (побочные В подгруппы).

Повторение электронных структур атомов через некоторые промежутки в периодической системе и повторение химических свойств элементов через такие же промежутки позволило более глубоко понять **периодический закон Д. И. Менделеева**. Современная формулировка периодического закона звучит так: физические и химические свойства элементов, а также формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента, т. е. от величины заряда атомного ядра.

К числу свойств, которые периодически изменяются по мере роста положительного заряда ядра атома элемента, относятся:

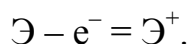
- атомные и ионные радиусы;
- энергия ионизации;
- энергия сродства к электрону;
- электроотрицательность;
- температура плавления и кипения;
- стандартные окислительно-восстановительные потенциалы;
- оптические и магнитные свойства и др.

Рассмотрим важнейшие характеристики атомов и химических элементов.

Радиус атома представляет собой половину межъядерного расстояния в молекулах или в кристаллической решетке простого вещества. Наблюдается определенная периодичность в изменении этой характеристики атома. Основная тенденция в периодах – уменьшение атомных радиусов, а в группах – их увеличение.

Чем больше радиус атома, тем слабее удерживаются валентные электроны и тем сильнее выражены восстановительные свойства элемента. Максимальные радиусы у щелочных металлов, а минимальные – у галогенов.

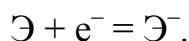
Энергия ионизации – это минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от невозбужденного атома:



В пределах периода при общей тенденции к увеличению энергии ионизации наблюдается некоторая неравномерность ее изменения. В группах в основном отмечается уменьшение энергии ионизации.

Величина потенциала ионизации позволяет судить о том, насколько прочно связаны электроны в атоме, насколько легко данный атом их отдает. Наименьшие первые потенциалы ионизации (I_1) имеют щелочные металлы.

Сродство к электрону характеризует энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому, находящемуся в основном состоянии:



Сродство к электрону определяет окислительную способность частицы. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов. У большинства металлов и у благородных газов оно невелико или даже отрицательно.

Электроотрицательность – условная величина, характеризующая способность атома в молекуле притягивать к себе электроны. Для оценки этой способности атома введена относительная шкала электроотрицательностей. Наиболее электроотрицательным элементом является фтор. В периоде с ростом порядкового номера элемента электроотрицательность возрастает, а в группе – убывает (как правило).

Периодичность в изменении свойств сохраняется и для химических соединений. Знание характера изменения свойств элементов и их соединений позволит глубже их изучить и даст возможность объяснять и предсказывать химические реакции, делать расчеты и прогнозы.

? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

21. Объясните принципы и правила, определяющие последовательность заполнения атомных орбиталей электронами. Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 48. К какому электронному семейству относится этот элемент?

22. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержат атомы Ca, Nb и Ru? Составьте электронную формулу последнего элемента. К какому электронному семейству относится этот элемент, на каких подуровнях расположены его валентные электроны?

23. Укажите значения всех квантовых чисел (n, l, m_l, s) для валентных электронов атомов Si, P и S.

24. Как зависит энергия электрона от орбитального квантового числа в многоэлектронном атоме при постоянном значении главного квантового числа? Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 51. К какому электронному семейству относится этот элемент?

25. Укажите последовательность заполнения электронных подуровней, если $l + n = 5$. Дайте мотивированный ответ. Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 55. К какому электронному семейству относится этот элемент?

26. Что понимают под атомной орбиталью? Какой смысл вкладывают в понятие s -, p -, d -электронных облаков? Изобразите их графически. Составьте электронную формулу элемента с зарядом ядра +35. К какому электронному семейству относится этот элемент, на каких подуровнях расположены его валентные электроны?

27. Укажите, какие орбитали атома заполняются электронами раньше: а) $5p$ или $4d$; б) $6s$ или $4f$. Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 72. К какому электронному семейству относится этот элемент, на каких подуровнях расположены его валентные электроны?

28. Составьте полные электронные конфигурации и электронно-графические формулы атомов молибдена и бария, ионов Zn^{2+} и Se^{2-} . К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

29. Какую информацию дает электронная формула элемента? В качестве примера запишите полную и сокращенную электронные формулы элемента с порядковым номером 24 и охарактеризуйте его.

30. Какие элементы называются электронными аналогами? Перечислите электронные аналоги шестой группы периодической системы элементов, запишите их общую электронную формулу и рассмотрите валентные возможности и степени окисления.

31. Объясните исходя из электронного строения атомов физический смысл номера периода и номера группы. Составьте электронную формулу элемента с порядковым номером 37. К какому электронному семейству относится этот элемент?

32. Составьте полные и сокращенные электронные конфигурации и электронно-графические формулы ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Чем можно объяснить особую устойчивость конфигурации иона Fe^{3+} ?

33. Составьте полные и сокращенные электронные формулы атомов меди и хрома, укажите их особенности. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов, на каких подуровнях расположены их валентные электроны?

34. Среди приведенных электронных конфигураций укажите невозможные и объясните причину невозможности их реализации $1s^2 1p^3$; $\dots 3s^2 3p^3$; $\dots 2s^2 2p^6 2d^2$; $\dots 3s^2 3d^3$; $\dots 4s^2$; $\dots 4s^2 4p^7$; $\dots 3d^2 4s^2$.

35. Что понимают под возбужденным состоянием атома? Приведите электронно-графические формулы атомов кремния и брома в нормальном и возбужденном состояниях. Какие степени окисления они могут проявлять в соединениях?

36. Атомы элементов периодической системы имеют следующие сокращенные электронные конфигурации: а) $\dots 4s^2 4p^3$, $\dots 4s^2 4p^1$; б) $\dots 2s^2$, $\dots 5s^2$. Составьте электронно-графические формулы. Какой из них имеет меньший потенциал ионизации? Почему?

37. Что такое энергия ионизации атома, как она изменяется по периоду и по группе? Объясните тот факт, что энергия ионизации у бериллия больше, чем у бора.

38. Что такое изотопы? Природный магний состоит из изотопов ^{24}Mg , ^{25}Mg и ^{26}Mg . Вычислите среднюю атомную массу магния, если содержание указанных изотопов соответственно равно: 78,6; 10,1 и 11,3%.

39. Радиоактивность, ядерные реакции. Изотоп какого элемента получится, если ядро атома $^{10}_5\text{B}$ поглощает один нейтрон и выбрасывает одну α -частицу?

40. Составьте полные и сокращенные электронные конфигурации и электронно-графические формулы частиц Ca^{2+} , Si^{4+} , Al , Cl . Какие из них являются изоэлектронными?

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

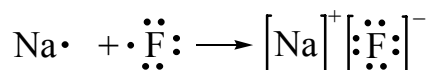
Образование химических соединений обусловлено возникновением химической связи между атомами в молекулах и кристаллах.

Атомы в любой молекуле, ионе, радикале, кристалле связаны определенными силами, которые называются *химической связью*. Главную роль в образовании связей играют электроны. По характеру распределения электронной плотности химические связи подразделяют на ковалентные, ионные и металлические.

Ковалентная связь – химическая связь между атомами, осуществляемая общей парой электронов. Она может быть образована атомами одного и того же элемента и тогда она *неполярная* (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2). Ковалентная связь может быть образована атомами разных элементов, сходных по химическому характеру, и тогда она *полярная* (HCl , H_2O , NH_3). Полярность связи тем больше, чем больше разность электроотрицательностей атомов.

Ионная связь – результат электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов, образуется между металлами и неметаллами (Na^+F^- , Cs^+Cl^- , $Ca^{2+}Br_2^-$).

Ионы – это заряженные частицы, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов:

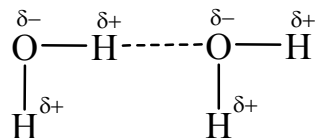


Металлическая связь – связь между положительными ионами металлов и свободными электронами в кристаллической решетке металлов.

Валентные электроны металлов достаточно слабо связаны со своими ядрами и могут легко отрываться от них. Поэтому металл содержит положительные ионы, находящиеся в определенных положениях кристаллической решетки, и большое количество электронов, свободно перемещающихся по всему кристаллу.

Существует особый вид межмолекулярной связи – *водородная связь* – связь между атомом водорода одной молекулы и атомом

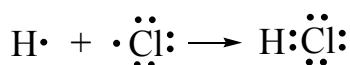
с большой электроотрицательностью (F, O, N, Cl) другой молекулы. Водородная связь имеет частично электростатический, частично донорно-акцепторный характер. Например, водородную связь между молекулами воды можно представить следующей схемой:



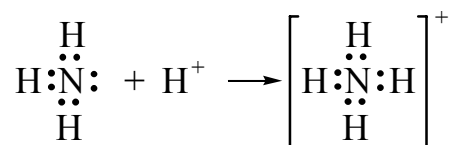
Для описания ковалентной связи и строения молекул могут быть применены два подхода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

В основе метода **валентных связей** лежат следующие положения:

1. Ковалентная химическая связь образуется двумя электронами, которые имеют противоположно направленные спины и принадлежат двум атомам. Общая электронная пара может образоваться как в результате спаривания двух неспаренных электронов, принадлежащих разным атомам (*обменный*, или *спин-валентный*, механизм)



так и за счет пары электронов одного атома – донора – и вакантной орбитали второго атома – акцептора (*донорно-акцепторный* механизм)

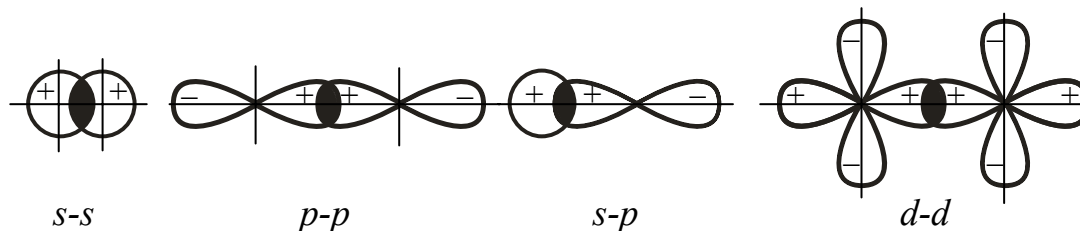


2. Ковалентная связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака, поэтому ковалентная связь образуется в направлении, при котором это перекрывание максимально.

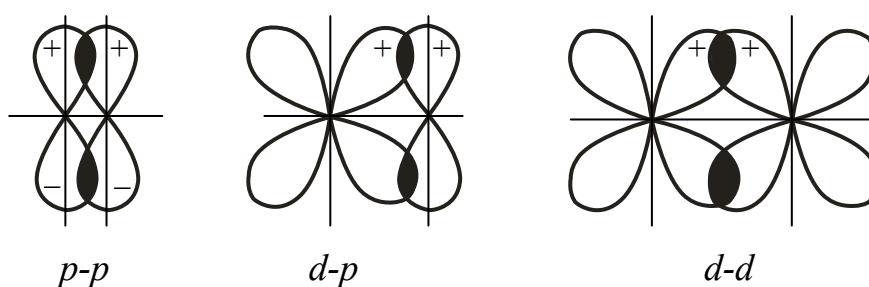
Направленность ковалентной связи обуславливается тем, что электронные облака атомов имеют определенную конфигурацию – расположение в пространстве. Электронные облака атомов имеют различную форму, их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами. В зависимости от способа перекрывания

и симметрии образующегося облака различают сигма (σ), пи (π) и дельта (δ) связи.

σ -связи образуются при перекрывании облаков по линии, соединяющей ядра атомов:

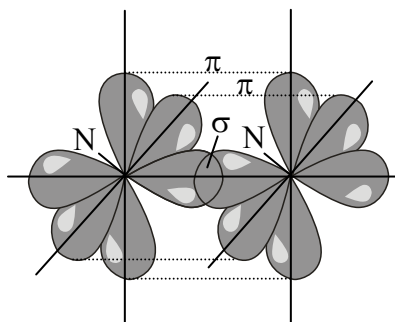


π -связи образуются при перекрывании электронных облаков по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов:



δ -связи образуются при перекрывании всех четырех лепестков d -электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях.

Степень перекрывания электронных облаков определяет прочность любой связи. Максимальное число σ -связей, образованных атомами одного элемента, определяется числом связанных с ним соседних атомов. Так как гантелевидные p -орбитали расположены в атомах под углом 90° друг к другу, то и образующиеся в молекулах π -связи должны располагаться перпендикулярно относительно друг друга, например, образование связей в молекуле N_2 можно представить следующим образом:



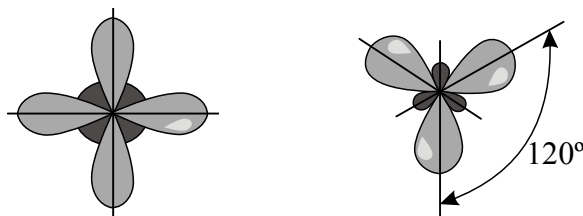
Часто в образовании связи участвуют орбитали разных конфигураций. Для объяснения того, как неравноценные по исходному состоянию орбитали образуют равноценные химические связи в методе ВС, используется представление о **гибридизации валентных орбиталей** центрального атома. Образованию химических связей может предшествовать изменение валентных орбиталей: исходные неравноценные атомные орбитали, как бы «перемешиваясь», образуют энергетически равноценные **гибридные орбитали**. В результате гибридизации электронное облако вытягивается по направлению к взаимодействующему атому, благодаря чему увеличивается его перекрывание с электронным облаком последнего. Это приводит к образованию более прочной связи и, следовательно, к выделению дополнительной энергии, которая и компенсирует затраты энергии на гибридизацию.

Число гибридных орбиталей соответствует числу участвующих в гибридизации исходных атомных орбиталей. Если в гибридизации участвует одна *s*- и одна *p*-орбиталь, то возникают две равноценные *sp*-орбитали, расположенные под углом 180° :



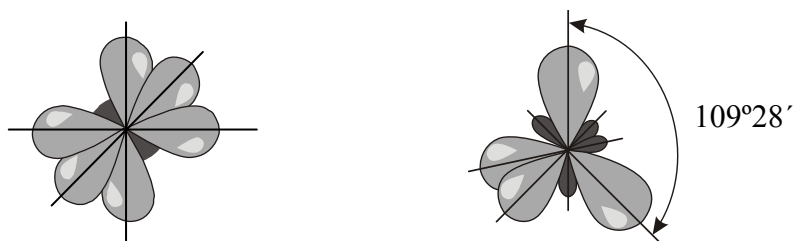
Такой вид гибридизации называется *sp-гибридизацией*, причем образуются молекулы, линейные по форме, например, это характерно для молекулы BeCl_2 .

При гибридизации одной *s*- и двух *p*-орбиталей возникают три равноценные *sp²*-орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° , т. е. направлены к вершинам правильного треугольника:



Такой вид гибридизации называется *sp²-гибридизацией*, она характерна, например, для молекулы BF_3 .

При гибридизации одной s - и трех p -орбиталей соответственно возникают четыре sp^3 -орбитали, направленные к вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$:



Это sp^3 -гибридизация, она реализуется, например, при образовании молекулы CH_4 .


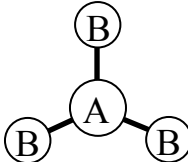
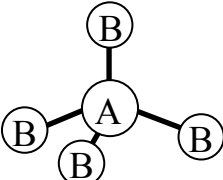
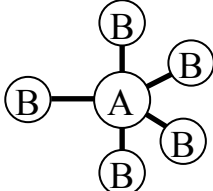
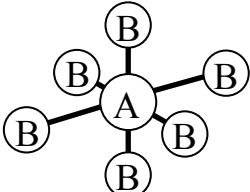
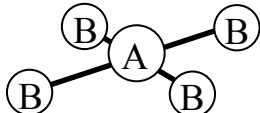
В образовании гибридных орбиталей могут принимать участие и d -орбитали, тогда образуются молекулы с более сложной пространственной структурой. Например, для молекулы SF_6 характерна sp^3d^2 -гибридизация, шесть гибридных орбиталей атома серы направлены к вершинам правильного октаэдра.

При установлении типа гибридизации молекулы или иона следует учитывать, что гибридизации подвергаются валентные орбитали центрального атома, участвующие в образовании σ -связей и содержащие неподеленные электронные пары. Орбитали, участвующие в образовании π -связей, гибридизации не подвергаются.

Примеры строения некоторых молекул и ионов, не содержащих неподеленных электронных пар, с различным типом гибридизации приведены ниже в таблице.

Если молекулы содержат неподеленные электронные пары, то при одном и том же типе гибридизации, геометрическая форма молекулы будет иная. Например, в молекулах SO_2 и SO_3 реализуется sp^3 -гибридизация, но геометрическая форма молекулы SO_3 – плоский треугольник, а SO_2 имеет уголковую форму, так как содержит одну неподеленную пару.

В основе метода **молекулярных орбиталей** (МО) лежит представление о том, что в молекулах, как и в атомах, электроны распределяются по орбиталям. Каждая молекулярная орбиталь характеризуется определенным набором молекулярных квантовых чисел, которые в принципе аналогичны квантовым числам атомных орбиталей. В молекуле при заполнении орбиталей сохраняют свою справедливость принцип Паули, правило Хунда, т. е. те же критерии, что и в случае размещения электронов в атоме. Молекулярные орбитали являются общими для нескольких атомных ядер.

Тип гибридизации орбиталей	Геометрическая форма молекулы	Примеры
sp	 линейная	BeF_2 , $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
sp^2	 треугольная	BF_3 , NO_3
sp^3	 тетраэдрическая	CH_4 , SiF_4
sp^3d или dsp^3	 тригонально- дипирамидальная	PF_5 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$
sp^3d^2 или d^2sp^3	 октаэдрическая	SF_6 , $[\text{SiF}_6]^{2-}$
dsp^2	 квадратная	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Метод МО отличается от метода ВС тем, что не предполагает образования локализованных двухцентровых связей в молекулах. В ряде случаев электрон может быть как делокализованным по всей молекуле, так и принимающим участие в образовании двухцентровых молекулярных орбиталей.

Метод МО рассматривает молекулу как систему с обобществленными электронами и ядрами. В простейшем приближении молекулярные орбитали можно представить как линейную комбинацию атомных орбиталей (метод ЛКАО).

Если комбинируются две атомные орбитали, то образуются две молекулярные орбитали, отличные по энергии от исходных атомных. Одна из них соответствует более низкой энергии электронов (*связывающая* МО), а вторая – более высокой энергии электронов (*разрыхляющая* МО) по сравнению с их энергией на атомных орбиталях. На связывающей МО электрон большую часть времени пребывает между ядрами (повышается электронная плотность), способствуя их химическому связыванию. На разрыхляющей же МО электрон большую часть времени находится за ядрами, вызывая отталкивание ядер друг от друга.

В общем случае из n исходных атомных орбиталей образуется n молекулярных орбиталей. Химическая связь между атомами реализуется в том случае, когда число электронов на связывающих молекулярных орбиталях превышает число электронов на разрыхляющих орбиталях. Под *порядком* (кратностью) *связи* (п. с.) в методе МО понимают полуразность числа связывающих и числа разрыхляющих электронов:

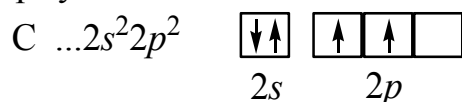
$$\text{п. с.} = \frac{n_{\text{связ}} - n_{\text{разрыхл}}}{2}$$

Порядок связи может принимать как целочисленные, так и дробные значения. Нецелочисленные значения являются следствием делокализации и многоцентровости связей в методе МО. Если п. с. равен нулю, то система неустойчива и связь не возникает. Чем выше порядок связи, тем меньше длина связи и больше энергия разрыва связи.

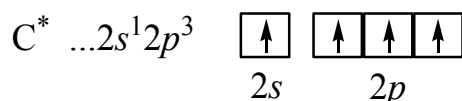
Метод МО предсказывает магнитные свойства веществ. Если на МО имеются неспаренные электроны, то молекула парамагнитна (внешнее магнитное поле втягивает такие вещества), если все электроны спарены – диамагнитна (внешнее магнитное поле их выталкивает). Образование молекулярных орбиталей из атомных и заполнение их электронами обычно иллюстрируют посредством энергетических диаграмм.

! **Пример 1.** Определите пространственную структуру молекул CO_2 и H_2O , используя метод ВС.

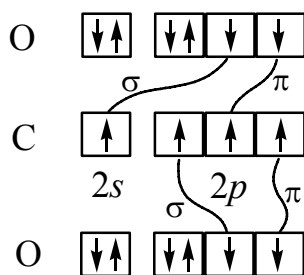
Решение. В молекуле CO_2 центральным является атом углерода, поэтому его орбитали подвергаются гибридизации. Сокращенная электронная формула:



в возбужденном состоянии:



В образовании σ -связей с атомами кислорода принимают участие один s - и один p -электрон атома углерода, что соответствует sp -гибридизации, которая определяет линейную структуру молекулы CO_2 . Оставшиеся два p -электрона расходятся на образование π -связей с атомами кислорода:



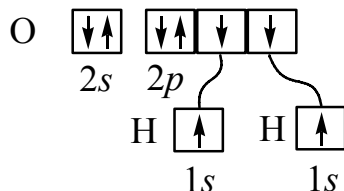
Структура молекулы CO_2 имеет вид



В молекуле H_2O центральным является атом кислорода. Сокращенная электронно-графическая формула атома кислорода:

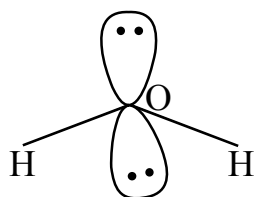


В образовании σ -связей с двумя атомами водорода принимают участие два неспаренных p -электрона атома кислорода и еще остается две неподеленные электронные пары на s - и p -орбитали, т. е. в гибридизации принимают участие одна s - и три p -орбитали, что соответствует sp^3 -гибридизации атома кислорода:



При образовании молекулы воды атомы водорода занимают две вершины тетраэдра, а к еще двум вершинам направлены электронные облака неподеленных пар атома кислорода. Угол связи

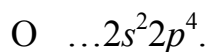
НОН равен $104,5^\circ$, что несколько отличается от угла правильного тетраэдра, это связано с наличием неподеленных пар электронов. Строение молекулы воды можно представить следующей схемой:



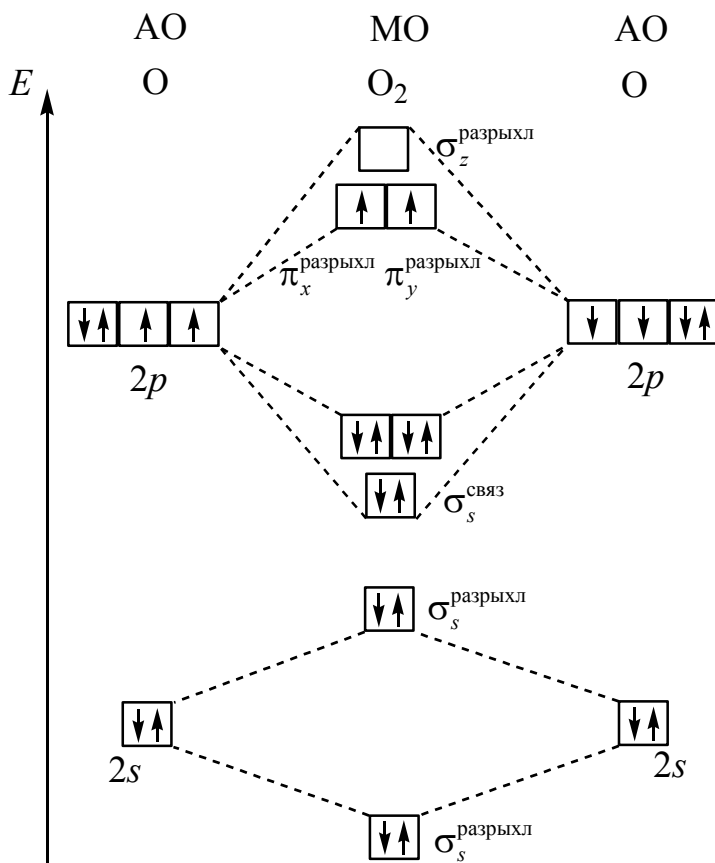
Молекула воды имеет угловую форму.

! **Пример 2.** Разъясните на основе метода МО парамагнитные свойства молекулы O_2 .

Решение. Сокращенная электронная формула атома кислорода:



Энергетическая схема образования молекулы кислорода имеет вид



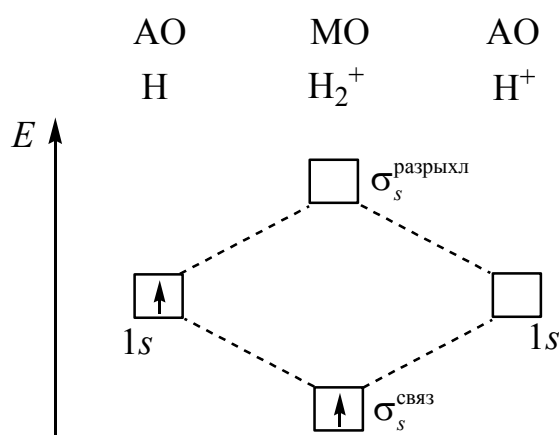
Порядок связи в молекуле кислорода равен

$$\text{п. с.} = \frac{6-2}{2} = 2.$$

Наличие двух неспаренных электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях обуславливает парамагнитные свойства молекулы O_2 .

! **Пример 3.** Объясните с позиций метода МО возможность существования молекулярного иона H_2^+ .

Решение. Энергетическая схема образования молекулярного иона H_2^+ имеет вид



В молекулярном ионе H_2^+ единственный электрон находится на связывающей молекулярной орбитали, следовательно, порядок связи составляет

$$\text{п. с.} = \frac{1-0}{2} = 0,5$$

и такой ион существует.

? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

41. Дайте определение ковалентной связи. Сравните механизмы образования ковалентных связей в молекуле VF_3 и ионе VF_4^- . Как метод ВС объясняет пространственное строение этих частиц?

42. Какими свойствами обладает ковалентная связь? Поясните насыщенность ковалентной связи. Какова максимальная ковалентность азота? Приведите примеры соединений, в которых он ковалентно насыщен.

43. Объясните направленность ковалентной связи. Что такое σ - и π -связи? Укажите молекулы, в которых есть π -связи: C_2H_6 , C_2H_2 , NH_3 , CO_2 , CO .

44. Рассмотрите особенности ионной связи. Как изменяется степень ионности в ряду KCl , $CaCl_2$, $GaCl_3$, $GeCl_4$? Ответ мотивируйте.

45. Какие свойства металлов обусловлены металлической связью? Ответ поясните.

46. В чем сущность и причины гибридизации атомных орбиталей? Какой тип гибридизации центрального атома осуществляется в молекулах: SO_3 , IF_7 , PCl_5 ? Укажите их строение.

47. Почему молекулы CO_2 , CF_4 , COF_2 имеют разную форму? Каково гибридное состояние валентных орбиталей атома углерода в данных молекулах? Ответ мотивируйте.

48. Какой тип гибридизации атомных орбиталей осуществляется в молекулах CCl_4 , $BeCl_2$, SF_4 ? Укажите их строение. У каких из приведенных молекул дипольный момент равен нулю?

49. Укажите тип гибридизации центрального атома и пространственное строение ионов: CO_3^{2-} , ClO_3^- , $[AlF_6]^{3-}$.

50. Как и почему изменяется пространственная конфигурация частиц при переходе от BF_3 к BF_4^- , от NH_3 к NH_4^+ , от H_2O к H_3O^+ ?

51. Справедливо ли утверждение, что для молекул одного типа: AB , AB_2 , AB_3 или AB_4 характерно одинаковое геометрическое строение. Ответ мотивируйте и приведите примеры молекул указанных типов.

52. Какие из приведенных молекул и ионов имеют форму плоского треугольника: NH_3 , BNH_3 , NO_3^- , BrO_3^- ? Ответ мотивируйте.

53. Какой тип гибридизации атомных орбиталей углерода осуществляется в молекулах C_2H_6 , C_2H_2 , C_6H_6 ? На примере молекулы бензола рассмотрите образование делокализованной π -связи.

54. Составьте энергетические диаграммы молекул Be_2 , BN , C_2 , Ne_2 , определите в них порядок связи. Какие из приведенных молекул не могут существовать?

55. Что такое связывающие и разрыхляющие орбитали? Каковы энергии электронов на них по сравнению с энергиями на исходных атомных орбиталях? Какая из следующих молекул более устойчива: N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2 ?

56. Что такое диамагнетизм и парамагнетизм? Какие из приведенных молекул и молекулярных ионов обладают парамагнитными

свойствами: O_2 , O_2^{2-} , C_2 , CO , He_2^+ ? Объяснения дайте с позиций метода МО. Возможно ли это сделать с помощью метода ВС?

57. Какая из частиц в ряду $Be_2^+ - Be_2 - Be_2^-$ наиболее устойчива, каков порядок связи в этих частицах? Объяснения дайте с позиций метода МО.

58. Составьте энергетическую диаграмму молекулы CN . К чему приведет: а) отрыв одного электрона; б) присоединение одного электрона к данной частице? Объяснения дайте с позиций метода МО.

59. Объясните с позиций метода МО как в ряду $CN^+ - CN - CN^-$ изменяются длина связи и энергия связи.

60. Проанализируйте зависимость энергии химической связи от ее длины, кратности, количества электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях на примере частиц NO^+ , NO и NO^- .

ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические вещества делятся на *гомо-* и *гетеросоединения*. *Гомосоединения* – это вещества, состоящие из атомов одного элемента. Они подразделяются на металлы и неметаллы. *Гетеросоединения*, или сложные вещества, состоят из атомов двух или более элементов.

Важнейшими классами неорганических соединений являются *оксиды, основания, кислоты и соли*.

Основания и кислородсодержащие кислоты часто рассматриваются как гидраты оксидов и объединяются в единый класс *гидроксидов*, имеющих основной, амфотерный или кислотный характер.

Оксиды

Оксидами называются бинарные соединения, в которых один из элементов кислород.

Название оксида состоит из слова оксид и названия элемента в родительном падеже. Переменная степень окисления указывается в скобках:

FeO – оксид железа(II);

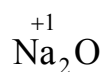
Fe_2O_3 – оксид железа(III).

Классификация оксидов. Оксиды делятся на:

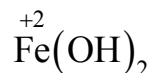
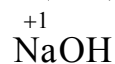
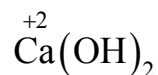
- 1) несолеобразующие, или безразличные (N_2O , NO , CO , SiO);
- 2) солеобразующие: а) основные; б) амфотерные; в) кислотные.

Основные оксиды – это *оксиды металлов* в невысокой степени окисления +1, +2. Исключение составляют оксиды BeO , ZnO , SnO , PbO , являющиеся амфотерными. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами, образуя соли. Основным оксидам отвечают гидроксиды – основания. Например:

Основной оксид

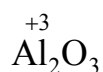


Основание

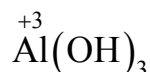
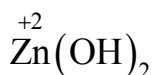


Амфотерные оксиды – оксиды металлов в степенях окисления +3, +4 и оксиды в степени окисления +2 (BeO, ZnO, SnO, PbO). Амфотерные оксиды взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями (щелочами), образуя соли. Амфотерным оксидам отвечают гидроксиды, проявляющие как свойства кислот, так и свойства оснований. Например:

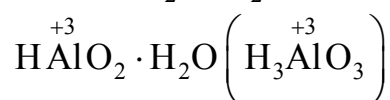
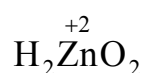
Амфотерный оксид



Основание



Кислота

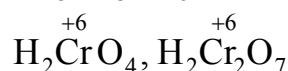
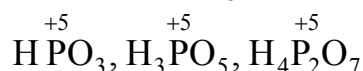


Кислотные оксиды – оксиды неметаллов (кроме несолеобразующих оксидов) в любой степени окисления и оксиды металлов в высоких степенях окисления (+5 и выше). Кислотные оксиды взаимодействуют со щелочами, образуя соли. Кислотным оксидам отвечают гидроксиды – кислоты. Например:

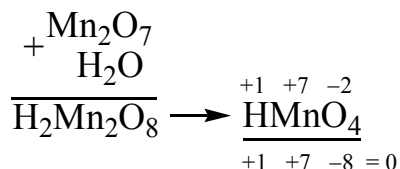
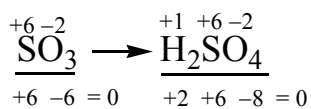
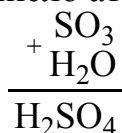
Кислотный оксид



Кислота



Чтобы правильно написать формулу кислоты, соответствующую данному оксиду, к оксиду добавляем H₂O и подсчитываем число атомов каждого элемента.

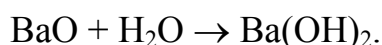


Если металл проявляет разные степени окисления и образует несколько оксидов, то чем выше степень окисления металла, тем более кислотный характер будет носить этот оксид. Так, MnO^{+2} – основной оксид, MnO_2^{+4} – амфотерный, $\text{Mn}_2\text{O}_7^{+7}$ – кислотный оксид.

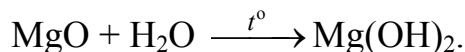
Химические свойства оксидов.

1. Взаимодействие с *водой*.

Основные оксиды с водой образуют основания, но при обычных условиях с водой взаимодействуют лишь оксиды щелочных (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , Fr_2O) и щелочноземельных металлов (CaO , SrO , BaO , RaO):

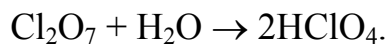
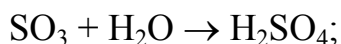


Оксид магния реагирует с водой лишь при нагревании:



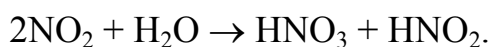
Оксиды, которым соответствуют нерастворимые основания, с водой непосредственно не взаимодействуют.

Кислотные оксиды (ангидриды) с водой образуют кислоты:



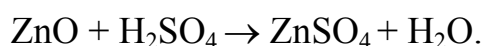
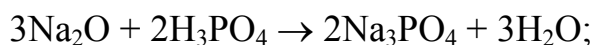
Большинство кислотных оксидов реагирует с водой; оксиды, которым соответствуют нерастворимые кислоты, например оксид кремния(IV), с водой непосредственно не взаимодействуют.

Существуют кислотные оксиды, способные при взаимодействии с водой давать две кислоты, например NO_2 :



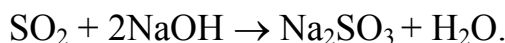
2. Взаимодействие с *кислотами*.

Все основные и амфотерные оксиды реагируют с кислотами, образуя соль и воду:

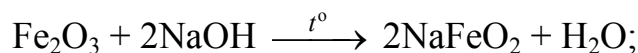


3. Взаимодействие со *щелочами*.

Кислотные и амфотерные оксиды реагируют со щелочами, образуя соль и воду:

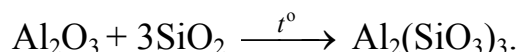
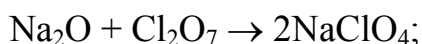
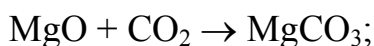


Реакции с *амфотерными оксидами*, как правило, осуществляют либо при сплавлении, либо в концентрированных растворах щелочей:



4. Взаимодействие основных и амфотерных *оксидов с кислотными и амфотерными*.

Основные и амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами, образуя соли:

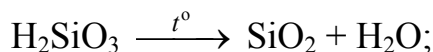
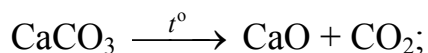
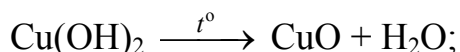


Получение оксидов.

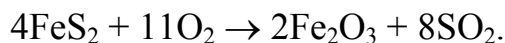
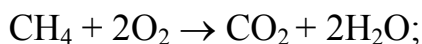
1. Окисление простого вещества кислородом, как правило, при нагревании:



2. Термическое разложение соответствующих кислот, оснований, а также неустойчивых при нагревании солей:



3. Окисление кислородом сложных веществ:



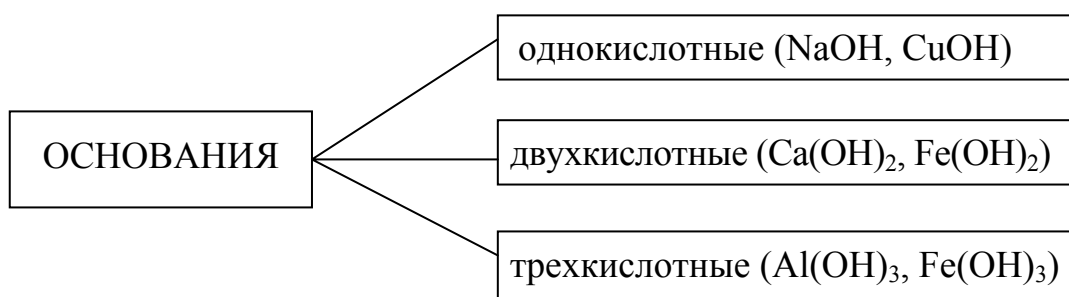
Основания

Основаниями называются соединения, состоящие из атомов металла, связанных с одной или несколькими гидроксогруппами OH^- .

С позиции теории электролитической диссоциации основания – это электролиты, диссоциирующие в водных растворах с отщеплением анионов одного вида – ионов гидроксила (OH^-).

Все основания делятся на две группы: хорошо растворимые в воде и малорастворимые в воде (их условно называют нерастворимыми). Растворимые в воде сильные основания называются **щелочами**. Это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Классификация оснований.



Кислотность оснований определяют по числу гидроксогрупп, связанных с металлом.

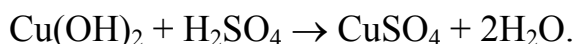
Химические свойства оснований.

1. Отношение к индикаторам.

Растворимые основания (щелочи) изменяют цвет индикаторов: лакмуса – в синий; фенолфталеина – в малиновый; метилоранжа – в желтый.

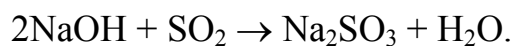
2. Взаимодействие с кислотами.

Все основания взаимодействуют с кислотами, образуя соль и воду. Эта реакция является реакцией *нейтрализации*:



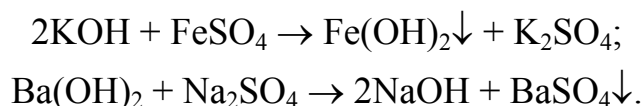
3. Взаимодействие с кислотными оксидами (ангидридами кислот).

Основания взаимодействуют с кислотными оксидами с образованием соли и воды:



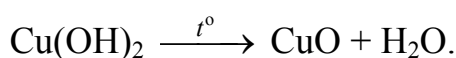
4. Взаимодействие с солями.

Растворимые основания реагируют с *растворимыми солями*, образуя новое основание и новую соль, при этом один из продуктов реакции обязательно должен выделяться в виде осадка:



5. Разложение оснований при нагревании.

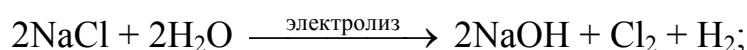
Большинство оснований при нагревании разлагаются на оксид и воду:



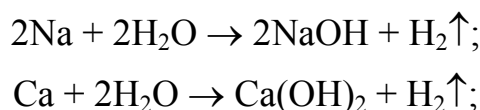
Получение оснований.

1. Щелочи получают:

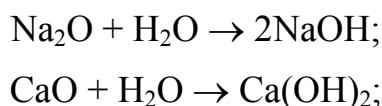
а) электролизом водных растворов солей:



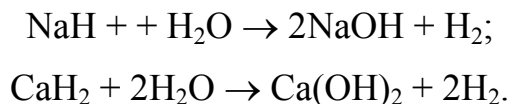
б) взаимодействием наиболее активных (щелочных и щелочноземельных) металлов с водой:



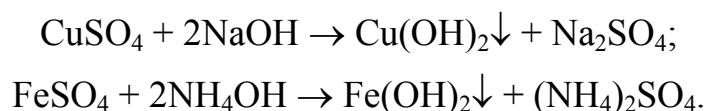
в) взаимодействием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



г) взаимодействием гидридов активных металлов с водой:



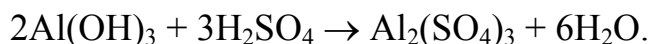
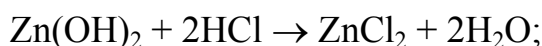
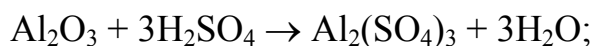
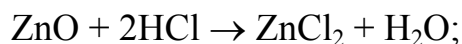
2. Нерастворимые основания получают действием растворимого основания на раствор соли:



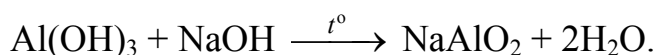
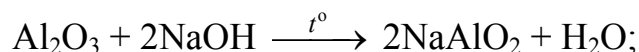
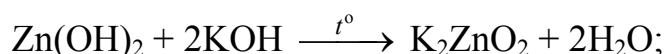
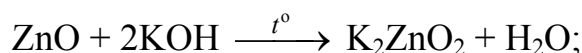
Амфотерные оксиды и гидроксиды

Амфотерными называют оксиды и гидроксиды, проявляющие как основные, так и кислотные свойства, т. е. реагирующие, соответственно, как с кислотами, так и со щелочами. Амфотерному оксиду соответствует амфотерный гидроксид.

Проявляя основные свойства, амфотерные оксиды и гидроксиды реагируют с кислотами, образуя соль и воду, например:



Проявляя кислотные свойства, они реагируют со щелочами, также образуя соль и воду, например:



Чтобы правильно составить формулу образующейся соли, следует написать формулу амфотерного гидроксида так, как обычно записывается формула кислоты, и отсюда найти формулу соответствующего кислотного остатка. Например, в случае соединений цинка и алюминия надо мысленно проделать следующие *логические переходы*:

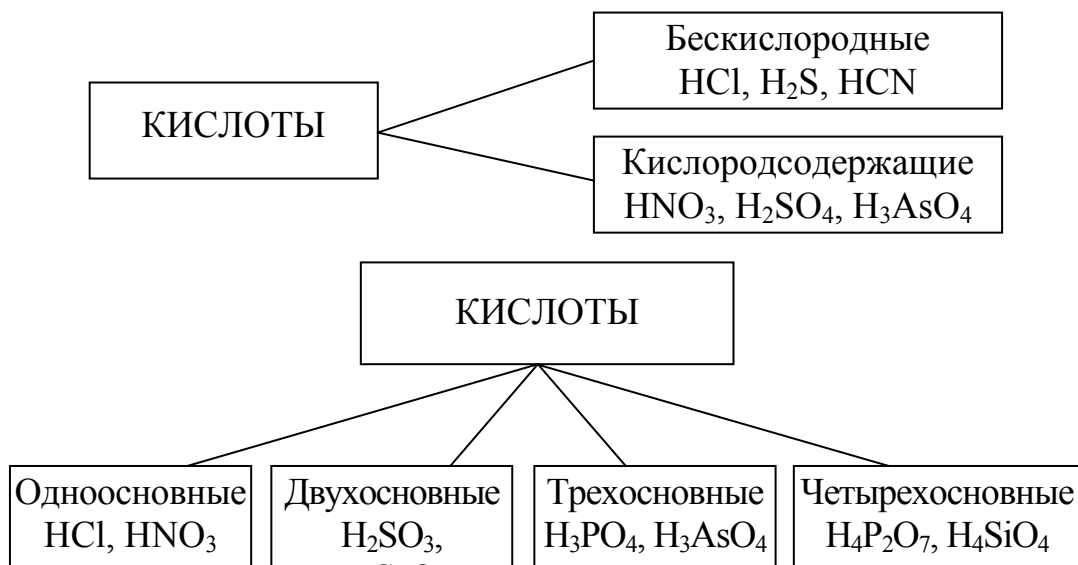
Амфотерный оксид	⇒	Форма основания	⇒	Форма кислоты	⇒	Соль
ZnO		Zn(OH) ₂		H ₂ ZnO ₂		K ₂ ZnO ₂
Al ₂ O ₃		Al(OH) ₃		H ₃ AlO ₃ $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ HAlO ₂		NaAlO ₂
				<i>орто-форма</i> <i>мета-форма</i>		

Кислоты

Кислотами называются сложные вещества, которые состоят из атомов водорода и кислотного остатка.

С позиции теории электролитической диссоциации кислоты – это электролиты, диссоциирующие в водных растворах с отщеплением катионов одного вида – *ионов водорода* (H^+).

Классификация кислот.



Основность кислоты определяют по числу атомов водорода в кислоте, способных замещаться на атомы металла.

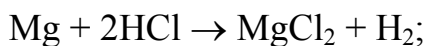
Химические свойства кислот.

1. Отношение к индикаторам.

В растворах кислот индикаторы лакмус и метилоранж окрашиваются в красный цвет; фенолфталеин в кислой среде бесцветен.

2. Взаимодействие с металлами.

Взаимодействие кислот с металлами приводит к образованию соли и выделению водорода:

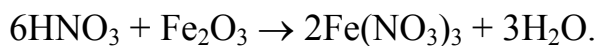
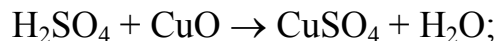


Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, могут замещать атомы водорода в кислотах, при этом образуется соль и выделяется водород, причем металл окисляется до низшей устойчивой в водной среде степени окисления (например, железо – до Fe^{2+}).

При действии *азотной* (в любой концентрации) или *концентрированной серной кислоты* на металлы также образуются соли, но *водород не выделяется*.

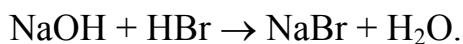
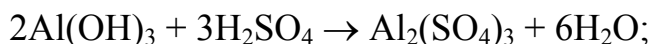
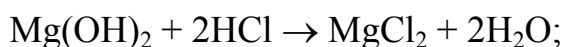
3. Взаимодействие с *оксидами*.

Взаимодействие кислот с основными и амфотерными оксидами приводит к образованию соли и воды:



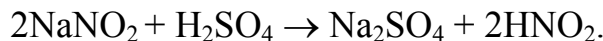
4. Взаимодействие с *основаниями*.

Кислоты взаимодействуют с основаниями (*реакция нейтрализации*), образуя соль и воду:

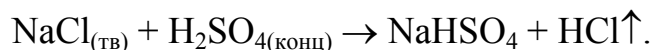
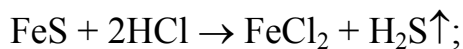
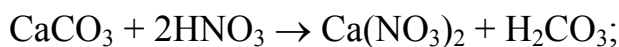
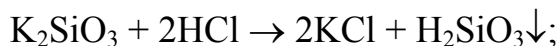
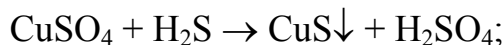


5. Взаимодействие с *солями*.

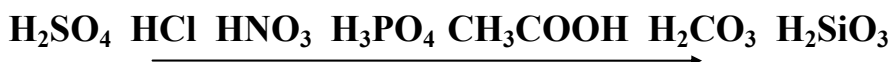
Кислоты взаимодействуют с солями, образуя новые кислоты (иногда их ангидриды) и новые соли. Реакции кислот с солями могут происходить при определенных условиях. Например, сильные кислоты (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и др.) вытесняют в процессе взаимодействия с солями более слабые кислоты (HNO_2 , H_2CO_3 , H_2S и др.):



Кроме того, реакция возможна, если в результате образуется нерастворимое, разлагающееся или летучее вещество (кислота или ее ангидрид):

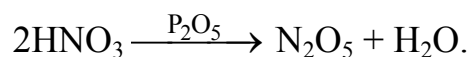
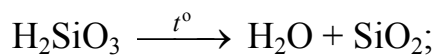
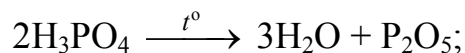


По способности вытеснять другие кислоты из их солей кислоты можно расположить в ряд



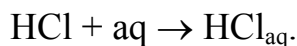
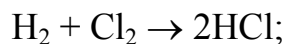
6. *Разложение* кислот.

Кислородсодержащие кислоты могут разлагаться при нагревании или действии на них осушителей (P_2O_5) на оксид и воду

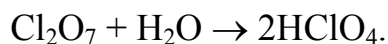
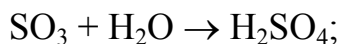


Получение кислот.

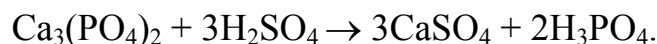
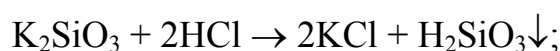
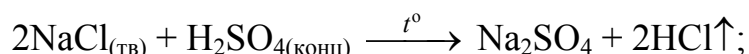
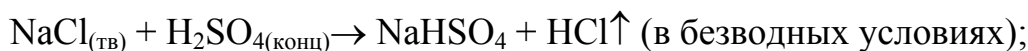
1. Только для *бескислородных кислот*: реакция простого вещества с водородом, затем растворение полученного газа в воде:



2. Только для *кислородсодержащих кислот*: взаимодействие ангидрида с водой (если образующаяся кислота растворима в воде):



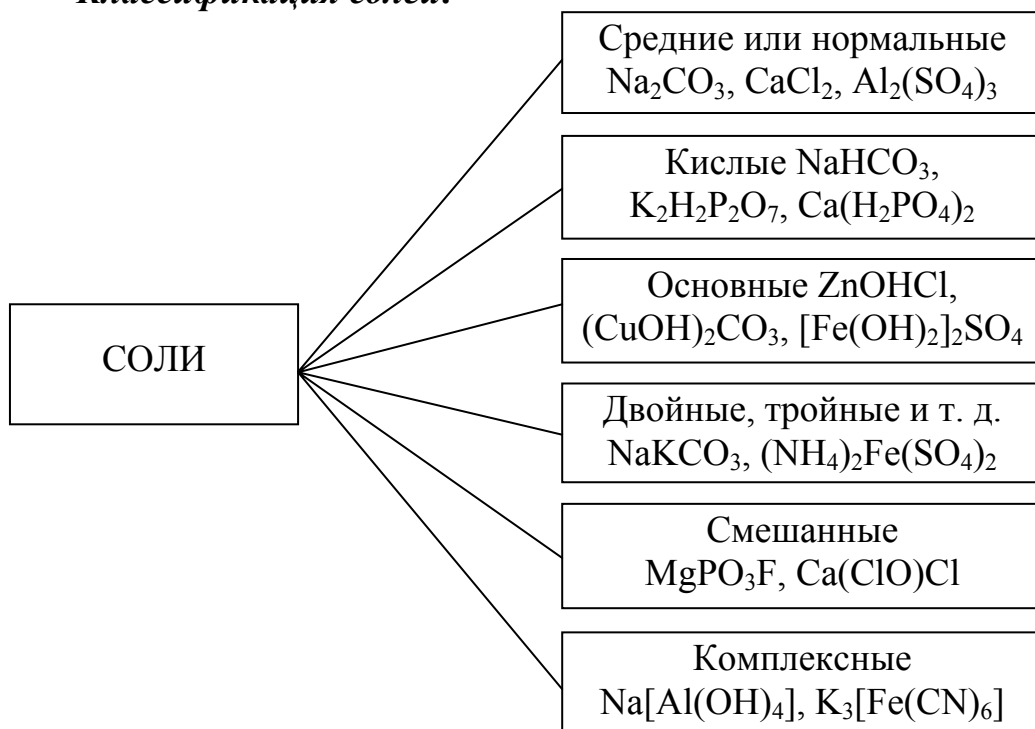
3. Как для кислородсодержащих, так и для бескислородных кислот: действие сильной кислоты на соль с образованием летучей, малорастворимой или *слабой кислоты*:



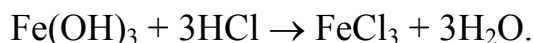
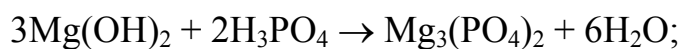
Соли

Солями называются соединения, состоящие из атомов металла и кислотного остатка.

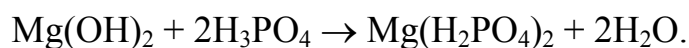
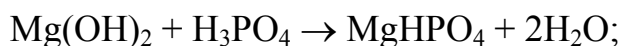
Классификация солей.



Средние соли – соли, полученные в результате полного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла. Например:

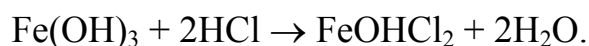
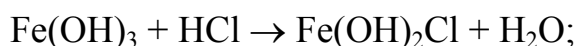


Кислые соли – соли, полученные в результате неполного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла:



Кислые соли могут образовывать только многоосновные кислоты (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_4 и т. д.).

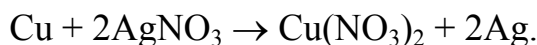
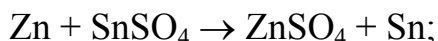
Основные соли – соли, полученные в результате неполного замещения гидроксогрупп (OH^-) в основании на кислотные остатки:



Основные соли могут образовывать только многокислотные основания ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и т. д.).

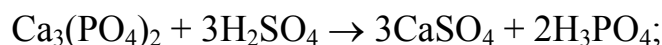
Химические свойства солей.

1. Взаимодействие с металлами (кроме щелочных и щелочно-земельных):

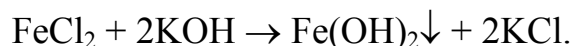
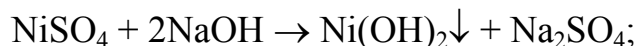


Металлы, расположенные в ряду напряжений левее, могут вытеснять металлы, расположенные в этом ряду правее, из растворов их солей, в результате чего образуется соль более активного металла.

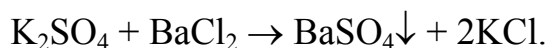
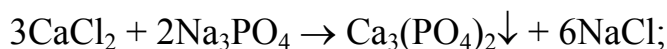
2. Взаимодействие кислот с солями:



3. Взаимодействие оснований (щелочей) с солями:



4. Взаимодействие двух солей:

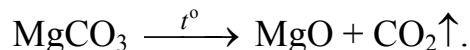


Две растворимые соли могут реагировать друг с другом и давать две новые соли, одна из которых должна выделяться в виде осадка.

Последние три случая представляют собой реакции обмена, которые идут лишь при условиях, определяющих возможность протекания реакций этого типа (один из образующихся продуктов должен уходить из зоны реакции: выпадать в осадок или выделяться в виде газа).

5. Разложение солей.

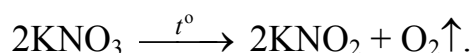
Некоторые соли сравнительно легко разлагаются при нагревании. Так, карбонаты (за исключением карбонатов щелочных металлов) при нагревании разлагаются на оксид металла и углекислый газ:



Если же оксид неустойчив, то образуется металл:



Разложение при нагревании характерно для нитратов. В случае нитратов щелочных металлов продуктами разложения являются соответствующие нитриты:



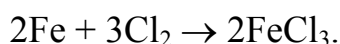
Нитраты других металлов разлагаются до оксидов (если последние устойчивы при нагревании) или до металла (если оксиды неустойчивы). Например:



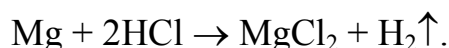
Способы получения солей.

Средние соли можно получать, используя следующие реакции:

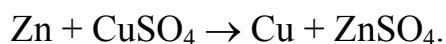
1. Синтез из простых веществ (реакция соединения металла и неметалла):



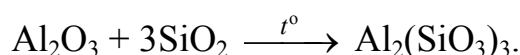
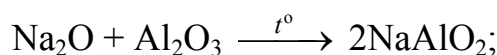
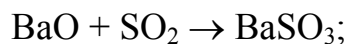
2. Действие кислоты на металл:



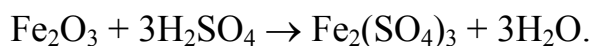
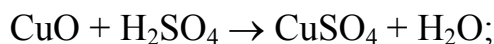
3. Действие металла, стоящего левее в ряду напряжений, на соль металла, находящегося в этом ряду правее:



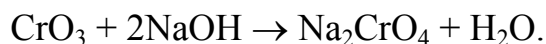
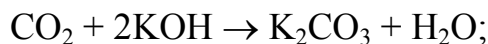
4. Реакция соединения оксидов:



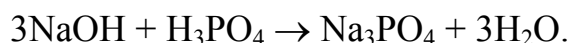
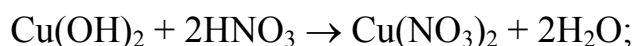
5. Действие кислоты на основной или амфотерный оксид:



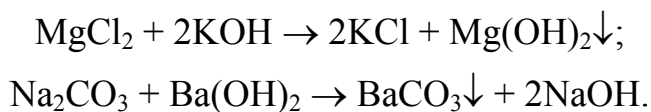
6. Действие кислотного оксида на основание:



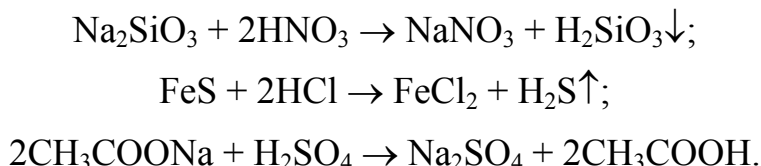
7. Реакция нейтрализации между кислотой и основанием:



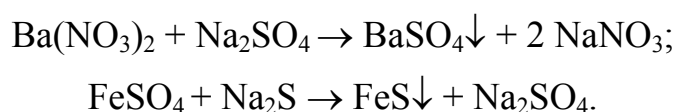
8. Реакция обмена между растворимой солью и растворимым основанием:



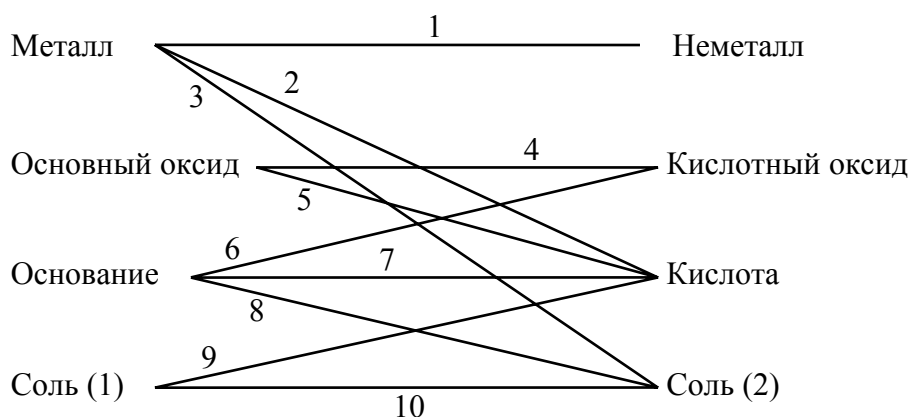
9. Обменная реакция кислоты с солью:



10. Реакция обмена между растворимыми солями:



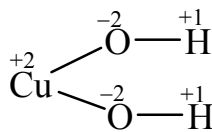
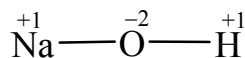
Перечисленные способы получения солей можно отразить схемой взаимодействия веществ между собой:



Графическое изображение формул

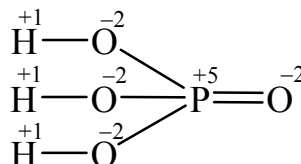
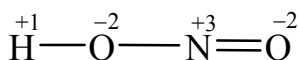
Графическое изображение формул показывает порядок соединения атомов в молекуле согласно их степеням окисления. При составлении графических формул исходят из степени окисления атомов, входящих в состав веществ. Количество черточек, соединяющих атомы, должно совпадать с их степенями окисления. Следует помнить, что степень окисления атома кислорода -2 и атома водорода $+1$, а молекула в целом электронейтральна.

Например, *основания* Na^{+1}OH , $\text{Cu}^{+2}(\text{OH})_2$ имеют следующее графическое изображение формул:



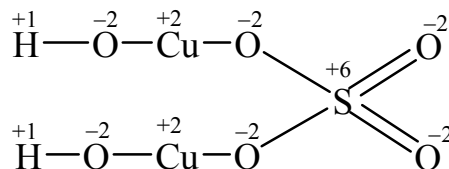
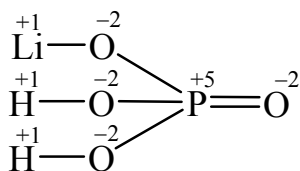
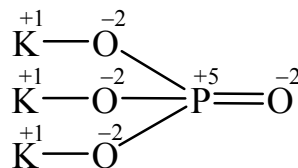
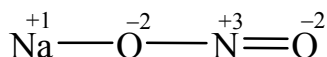
Центральный атом металла соединяется с таким числом гидроксогрупп, какова степень окисления этого металла.

Кислоты HN^{+3}O_2 , $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$:



Каждый атом водорода соединяется с атомом неметалла через кислород. Если в молекуле есть избыточные атомы кислорода, они соединяются с центральным атомом с помощью двойной связи.

Соли $\text{NaN}^{3+}\text{O}_2$, $\text{K}_3\text{P}^{5+}\text{O}_4$, $\text{LiH}_2\text{P}^{5+}\text{O}_4$, $(\text{Cu}^{+2}\text{OH})_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$:



Для графического изображения формул солей за основу берут формулы соответствующих кислот, заменяя в них ионы водорода на ионы металла или основного катиона.



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

61. Напишите формулы высших оксидов и гидратов оксидов исходя из положения элементов в периодической системе: Be, I, Hg, V, Se. Укажите их характер. Какие из данных оксидов будут взаимодействовать со щелочами? Составьте уравнения соответствующих реакций.

62. Составьте молекулярные и графические формулы следующих соединений: нитрат гидроксожелеза(III), гидросиликат бериллия, метаалюминат бария, перхлорат олова(IV), гидрофосфат рубидия.

63. Напишите реакции, отражающие амфотерные свойства веществ: оксид свинца(II), гидроксид алюминия, металлический цинк.

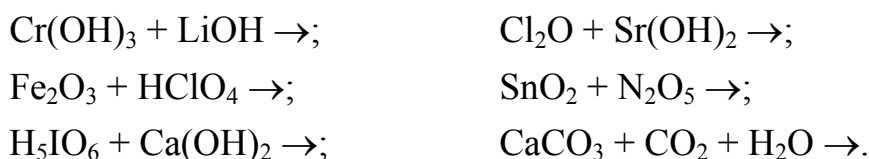
64. Напишите уравнения реакций, отражающие следующие превращения: ортофосфат стронция → дигидроортофосфат стронция → гидроортофосфат стронция → ортофосфат стронция.

65. Закончите уравнения реакций:



66. Напишите реакции, отражающие амфотерные свойства веществ: гидроксид олова(II), оксид хрома(III), металлический алюминий.

67. Закончите уравнения реакций:



68. Напишите уравнения реакций получения нитрата меди(II), ортофосфата калия (не менее шести способов для каждой соли).

69. Закончите уравнения реакций:

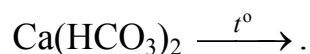
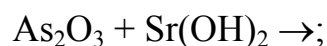
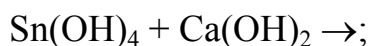


70. Назовите следующие соединения, укажите заряды катионов и анионов: $\text{Zn}(\text{HS})_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, $(\text{FeOH})_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$. Составьте графические формулы.

71. Напишите уравнения реакций, отражающие следующие превращения: нитрат хрома(III) → нитрат гидроксохрома(III) → нитрат дигидроксохрома(III) → нитрат хрома(III).

72. Составьте молекулярные и графические формулы следующих соединений: гидросиликат магния, метафосфат бария, селенат гидроксоцинка, перхлорат меди(II), дигидроортоарсенат алюминия.

73. Закончите уравнения реакций:

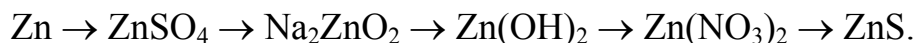


74. Напишите уравнения реакций, отражающие следующие превращения: ортофосфат магния \rightarrow дигидроортофосфат магния \rightarrow гидроортофосфат магния \rightarrow ортофосфорная кислота.

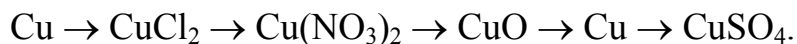
75. Составьте молекулярные и графические формулы следующих соединений: дифосфат бария, гидросульфит алюминия, дигидроортофосфат ртути(II), нитрит магния, перхлорат дигидроксоолова(IV).

76. Напишите уравнения реакций получения хлорида натрия, перхлората алюминия (не менее шести способов для каждой соли).

77. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



78. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



79. Какие из приведенных кислот могут образовывать кислые соли: сероводородная, ортомышьяковая, уксусная, дифосфорная, азотистая? Приведите формулы кислых натриевых солей, которые можно получить из перечисленных кислот. Назовите эти соли.

80. Какие из оснований могут образовывать основные соли: гидроксид алюминия, гидроксид аммония, гидроксид магния, гидроксид олова(IV)? Напишите уравнения реакций получения основных солей при их взаимодействии с серной кислотой. Назовите эти соли.

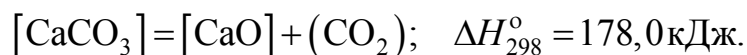
ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия изучает тепловые эффекты реакций. **Тепловой эффект** химической реакции – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при полном превращении исходных веществ в продукты реакции в количествах, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Реакции, протекающие с *выделением* теплоты, называют **экзотермическими**, а реакции, протекающие с *поглощением* теплоты, – **эндотермическими**.

Количество теплоты, переданное системе или принятое от системы при *постоянном давлении*, равно изменению функции состояния системы – **энтальпии** (H). Энтальпия имеет размерность энергии и выражается в джоулях (Дж) или калориях (кал). Если в ходе реакции энтальпия системы увеличивается ($\Delta H > 0$), то теплота поглощается системой из внешней среды, а если энтальпия уменьшается ($\Delta H < 0$), то теплота выделяется системой во внешнюю среду. Для экзотермических реакций $\Delta H < 0$, а для эндотермических – $\Delta H > 0$.

Тепловой эффект реакции обозначают как изменение энтальпии ΔH , а стандартное изменение энтальпии химической реакции – ΔH_{298}° . Верхний индекс $^{\circ}$ в обозначении теплового эффекта реакции означает, что он отнесен к *стандартным состояниям* веществ: чистое вещество при нормальном атмосферном давлении. Нижний индекс указывает температуру.

Термохимическое уравнение реакции – это уравнение, в котором указаны агрегатные состояния реагирующих веществ и тепловой эффект. Например:



Агрегатное состояние указывают скобками: квадратными [] – твердое; круглыми () – газ; фигурными { } – жидкость.

Стандартной теплотой (энтальпией) образования вещества ($\Delta H_{f, 298}^{\circ}$) называют тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях. Нижний индекс f указывает на энтальпию образования. Значения

$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ выражаются обычно в кДж/моль или ккал/моль и приводятся в справочниках. Теплоты образования простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю.

Термохимические расчеты основаны на **законе Гесса**: тепловой эффект реакции определяется природой исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных стадий реакции.

Для практических расчетов стандартных тепловых эффектов реакций используют **первое следствие из закона Гесса**: тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (n):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i = \text{продукты}} n(i)\Delta H_{f,298}^{\circ}(i) - \sum_{j = \text{исх. в-ва}} n(j)\Delta H_{f,298}^{\circ}(j).$$

Для реакций с участием органических веществ при расчете тепловых эффектов можно использовать **стандартные теплоты (энтальпии) сгорания** веществ: тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества с образованием газообразного CO_2 и жидкой воды. В этом случае для расчета теплового эффекта реакции используют **второе следствие из закона Гесса**: тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{i = \text{исх. в-ва}} n(i)\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}(i) - \sum_{j = \text{продукты}} n(j)\Delta H_{\text{сгор},298}^{\circ}(j).$$

При расчетах по этой формуле учитываем, что теплоты сгорания газообразного CO_2 и жидкой воды равны нулю.

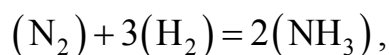
Кроме энтальпии (H), существуют другие функции состояния системы: **энтропия** (S) и **энергия Гиббса** (G). Эти функции используются для определения направления протекания химических реакций.

Аналогично тепловому эффекту реакции можно ввести изменение энтропии и изменение энергии Гиббса химической реакции, которые также относят к стандартным условиям. ΔS_{298}° – стандартное изменение энтропии химической реакции; ΔG_{298}° – стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции, или просто энергия Гиббса химической реакции.

Энтропия является мерой неупорядоченности системы. Энтропия газообразного вещества больше энтропии жидкости, а энтропия жидкости больше энтропии твердого вещества. Энтропия увеличивается ($\Delta S > 0$) при плавлении (переход из твердого агрегатного состояния в жидкое) и испарении (переход из жидкого агрегатного состояния в газообразное). При обратных процессах: кристаллизации (переход из жидкого в твердое состояние) и конденсации (переход из газообразного в жидкое состояние) энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$). Энтропия увеличивается ($\Delta S > 0$), если протекание реакции сопровождается увеличением объема ($\Delta V > 0$):



Если протекание реакции сопровождается уменьшением объема ($\Delta V < 0$)



то энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$).

Чем ниже температура, тем меньше движение молекул вещества и меньше энтропия. При абсолютном нуле температуры энтропия чистого вещества равна нулю (третий закон термодинамики). Поэтому для энтропии вещества, в отличие от энтальпии и энергии Гиббса, можно определить абсолютное значение. В справочниках приводятся значения **абсолютных стандартных энтропий** 1 моль веществ при стандартной температуре S_{298}° , которые имеют размерность Дж/(моль·К) или кал/(моль·К). Расчет изменения энтропии химической реакции с использованием справочных данных производится аналогично расчету теплового эффекта химической реакции: изменение энтропии химической реакции равно сумме абсолютных стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом суммы абсолютных стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (n):

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_{i = \text{продукты}} n(i)S_{298}^{\circ}(i) - \sum_{j = \text{исх. в-ва}} n(j)S_{298}^{\circ}(j)$$

Стандартной энергией Гиббса образования вещества ($\Delta G_{f, 298}^{\circ}$) называют изменение энергии Гиббса реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при

стандартных условиях, и выражают обычно в кДж/моль или ккал/моль. Энергии Гиббса образования простых веществ равны нулю. Значения этих величин также приводят в справочниках. Расчет изменения энергии Гиббса химической реакции проводят аналогично расчетам теплового эффекта реакции и изменения энтропии химической реакции: изменение энергии Гиббса химической реакции равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (n):

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum_{i = \text{продукты}} n(i)\Delta G_{f, 298}^{\circ}(i) - \sum_{j = \text{исх. в-ва}} n(j)\Delta G_{f, 298}^{\circ}(j).$$

Энергию Гиббса химической реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ}.$$

Поскольку энтальпия и энтропия зависят от температуры значительно меньше, чем энергия Гиббса, то для расчета энергии Гиббса химической реакции при температуре T можно использовать следующее приближенное соотношение:

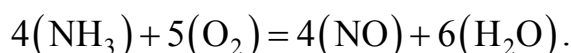
$$\Delta G_T^{\circ} \approx \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}.$$

Энергия Гиббса химической реакции является критерием *термодинамической возможности* (термодинамической вероятности) протекания реакции: если $\Delta G_T^{\circ} < 0$ – реакция термодинамически возможна, а если $\Delta G_T^{\circ} > 0$ – реакция термодинамически невозможна. Чем меньше ΔG_T° , тем больше термодинамическая вероятность протекания реакции.

Для обратимых реакций энергия Гиббса служит *критерием направления* протекания реакции: если $\Delta G_T^{\circ} < 0$ – возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении, а если $\Delta G_T^{\circ} > 0$ – возможно самопроизвольное протекание реакции в обратном направлении.

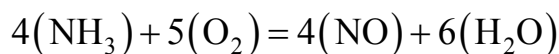


Пример 1. Вычислите тепловой эффект реакции горения аммиака:



Напишите термохимическое уравнение реакции.

Решение. Записываем табличные значения теплот образования исходных веществ и продуктов реакции под формулами веществ в уравнении реакции:

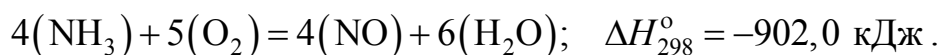


$\Delta H_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	-45,9	0	91,3	-241,8
--------------------------------------	-------	---	------	--------

Рассчитываем тепловой эффект реакции используя первое следствие из закона Гесса:

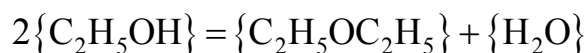
$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (4\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{NO}) + 6\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{H}_2\text{O})) - \\ &\quad - (4\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{NH}_3) + 5\Delta H_{f, 298}^\circ(\text{O}_2)) = \\ &= (4 \cdot 91,3 + 6 \cdot (-241,8)) - (4 \cdot (-45,9) + 5 \cdot 0) = -902,0 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Термохимическое уравнение реакции будет иметь вид



Так как $\Delta H_{298}^\circ < 0$, реакция экзотермическая.

! **Пример 2.** Рассчитайте тепловой эффект реакции образования диэтилового эфира:



используя значения стандартных теплот сгорания веществ.

Решение. Для решения задачи выпишем табличные значения стандартных теплот сгорания реагирующих веществ:



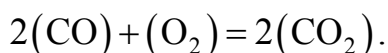
$\Delta H_{\text{сгор}, 298}^\circ$, ккал/моль	-327,6	-651,7	0
---	--------	--------	---

Рассчитываем тепловой эффект реакции используя второе следствие из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (2\Delta H_{\text{сгор}, 298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - \Delta H_{\text{сгор}, 298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)) = \\ &= 2 \cdot (-327,6) - (-651,7) = -3,5 \text{ ккал}. \end{aligned}$$

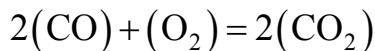
Ответ: -3,5 ккал.

! **Пример 3.** Рассчитайте тепловой эффект реакции:



Сколько теплоты выделится при сжигании 10 л (н. у.) СО?

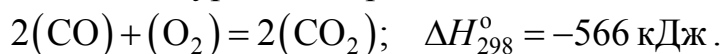
Решение. Рассчитаем тепловой эффект реакции:



$\Delta H_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	-110,5	0	-393,5
--------------------------------------	--------	---	--------

$$\Delta H_{298}^\circ = 2 \cdot (-393,5) - (2 \cdot (-110,5) + 0) = -566 \text{ кДж.}$$

Термохимическое уравнение реакции имеет вид



Из уравнения видно, что при сгорании 2 моль СО выделится 566 кДж теплоты. Найдем сколько моль составляют 10 л СО при н. у.:

$$n(\text{CO}) = \frac{V}{V_m} = \frac{10}{22,4} = 0,446 \text{ моль.}$$

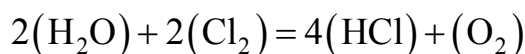
Составим пропорцию:

При сгорании 2 моль СО выделится 566 кДж теплоты
при сгорании 0,446 моль >> x кДж теплоты

$$x = \frac{0,446 \cdot 566}{2} = 126,2.$$

Ответ: при сжигании 10 л (н. у.) СО выделится 126,2 кДж теплоты.

! **Пример 4.** Определите, возможна ли реакция взаимодействия водяного пара с хлором:

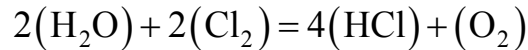


а) при стандартных условиях; б) при 1000 К? Определите температуру, при которой реакция становится термодинамически возможной.

Решение.

а) для установления термодинамической возможности протекания реакции при стандартных условиях нужно вычислить энергию Гиббса реакции при температуре 298 К. Рассчитаем энергию

Гиббса используя табличные значения энергий Гиббса образования исходных веществ и продуктов реакции (справочник [14]):



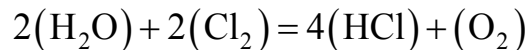
$\Delta G_{f,298}^\circ$, кДж/моль	-228,6	0	-95,3	0
-------------------------------------	--------	---	-------	---

Вычисляем энергию Гиббса реакции при 298 К по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= (4\Delta G_{f,298}^\circ(\text{HCl}) + \Delta G_{f,298}^\circ(\text{O}_2)) - \\ &\quad - (2\Delta G_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta G_{f,298}^\circ(\text{Cl}_2)) = \\ &= (4 \cdot (-95,3) + 0) - (2 \cdot (-228,6) + 2 \cdot 0) = 76,0 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Так как $\Delta G_{298}^\circ > 0$, то при стандартных условиях реакция термодинамически невозможна.

б) для определения термодинамической возможности протекания реакции при 1000 К нужно вычислить энергию Гиббса реакции при этой температуре. Ее можно рассчитать по уравнению, используя значения энтальпии и энтропии реакции при стандартной температуре. Записываем табличные значения теплот образования и абсолютных стандартных энтропий исходных веществ и продуктов реакции под формулами веществ в уравнении реакции:



$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	-241,8	0	-92,3	0
S_{298}° , Дж/(моль · К)	188,8	223,1	186,9	205,2

Рассчитываем изменение энтальпии реакции при 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (4\Delta H_{f,298}^\circ(\text{HCl}) + \Delta H_{f,298}^\circ(\text{O}_2)) - \\ &\quad - (2\Delta H_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H_{f,298}^\circ(\text{Cl}_2)) = \\ &= (4 \cdot (-92,3) + 0) - (2 \cdot (-241,8) + 2 \cdot 0) = 114,4 \text{ кДж} = 114\,400 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Вычисляем изменение энтропии реакции при 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= (4S_{298}^\circ(\text{HCl}) + S_{298}^\circ(\text{O}_2)) - (2S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2S_{298}^\circ(\text{Cl}_2)) = \\ &= (4 \cdot 186,9 + 205,2) - (2 \cdot 188,8 + 2 \cdot 223,1) = 129,0 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Находим энергию Гиббса реакции при 1000 К:

$$\Delta G_{1000}^{\circ} \approx 114\,400 - 1000 \cdot 129,0 = -14\,600 \text{ Дж.}$$

Так как $\Delta G_{1000}^{\circ} < 0$, значит при температуре 1000 К реакция термодинамически возможна.

в) для определения температуры, при которой реакция становится термодинамически возможной, используем условие

$$\Delta G_T^{\circ} < 0,$$

или

$$\Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} < 0,$$

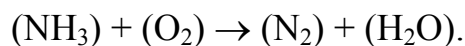
откуда

$$T > \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}} = \frac{114\,400}{129,0} = 886,8 \text{ К.}$$



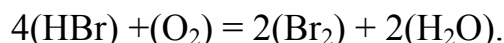
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

81. Какие уравнения реакций называют термохимическими? Рассчитайте стандартное изменение энтальпии химической реакции, протекающей по схеме

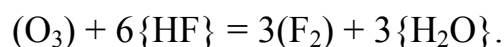


Перед проведением расчетов расставьте коэффициенты в уравнении.

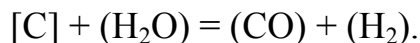
82. Что называется тепловым эффектом химической реакции? Рассчитайте тепловой эффект и составьте термохимическое уравнение для следующей реакции:



83. Какие реакции называют эндотермическими, а какие – экзотермическими? Рассчитайте тепловой эффект реакции



84. Определите термодинамическую возможность протекания при стандартных условиях реакции



Установите температуру, при которой реакция становится термодинамически возможной.

85. Что называется стандартной теплотой образования вещества? Стандартная теплота образования жидкого бензола равна

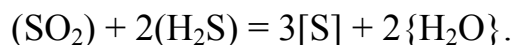
89,2 кДж/моль. Рассчитайте тепловой эффект реакции сгорания моля жидкого бензола с образованием газообразного CO_2 и жидкой воды. Запишите термохимическое уравнение реакции.

86. Стандартная энтальпия сгорания жидкого нитрометана CH_3NO_2 с образованием жидкой воды и газообразных CO_2 и N_2 равна $-708,77$ кДж/моль. Вычислите стандартную энтальпию образования жидкого нитрометана. Запишите уравнение реакции, к которой относится вычисленное значение энтальпии.

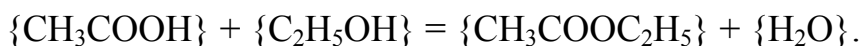
87. Что такое стандартное изменение энтальпии химической реакции? Вычислите стандартное изменение энтальпии реакции



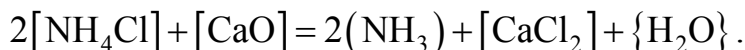
88. На основании какого закона рассчитывается стандартный тепловой эффект реакции? Сформулируйте первое следствие из этого закона. Вычислите тепловой эффект реакции



89. Что называется стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества? Как с ее помощью рассчитывается тепловой эффект реакции? Рассчитайте тепловой эффект реакции этерификации:



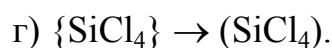
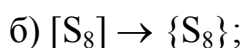
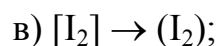
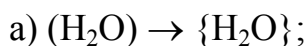
90. Определите тепловой эффект реакции



Какое количество теплоты необходимо затратить для получения 10 л (н. у.) аммиака по данной реакции?

91. Рассчитайте тепловой эффект реакции сгорания 1 моль жидкого метанола с образованием жидкой воды и газа CO_2 . Запишите термохимическое уравнение реакции.

92. Охарактеризуйте функцию состояния системы – энтропию. Каковы количественные изменения энтропии при плавлении, испарении, конденсации, кристаллизации твердой фазы из растворов, сублимации и возгонке? Не производя вычислений, установите, уменьшается или увеличивается энтропия системы при следующих процессах:



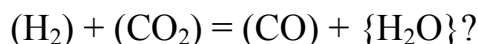
Ответ мотивируйте.

93. Как рассчитать стандартное изменение энтропии химической реакции? Не производя вычислений, установите знак стандартного изменения энтропии для следующих реакций:



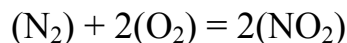
Ответ подтвердите расчетом.

94. Охарактеризуйте энтальпийный и энтропийный факторы, влияющие на направление самопроизвольного протекания реакции. Поясните, почему невозможно при стандартных условиях самопроизвольное протекание в прямом направлении экзотермической реакции



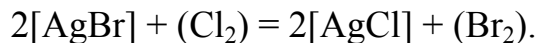
Ответ подтвердите расчетом стандартного изменения энергии Гиббса.

95. Как связаны между собой изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии химической реакции? Поясните почему реакция



невозможна при любой температуре?

96. Что называется стандартной энергией Гиббса образования вещества? Как с помощью ее рассчитывается стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции? Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К для реакции



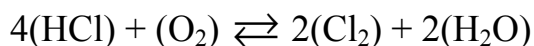
Возможно ли протекание этой реакции в прямом направлении при стандартных условиях?

97. Как можно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции при различных температурах? Установите термодинамическую возможность самопроизвольного протекания в прямом направлении реакции



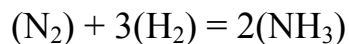
при 800°C. Ответ подтвердите расчетом стандартного изменения энергии Гиббса реакции при данной температуре.

98. Установите, в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции



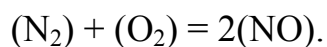
при 100°C. Ответ подтвердите расчетом стандартного изменения энергии Гиббса реакции. Рассчитайте температуру, при которой реакция термодинамически невозможна.

99. Поясните, почему протекание экзотермических реакций наиболее вероятно при низких температурах, а эндотермических – при высоких? Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса реакции



при 25°C и при 500°C. При какой температуре протекание реакции более вероятно?

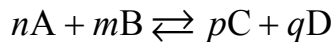
100. Определите термодинамическую возможность протекания при стандартных условиях реакции



Установите температуру, при которой реакция становится термодинамически возможной.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все химические реакции можно условно разделить на две группы: необратимые и обратимые. Обратимые реакции протекают одновременно в двух противоположных направлениях. В общем случае для реакции



применим закон действующих масс. Скорость прямой реакции равна

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_A^n C_B^m,$$

а скорость обратной реакции –

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C_C^p C_D^q.$$

Состояние системы, в котором скорости прямой и обратной реакций равны, называют **химическим равновесием**. В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции постоянны (не меняются во времени), а значит постоянны и концентрации реагирующих веществ. Концентрации реагирующих веществ в состоянии равновесия называют **равновесными концентрациями**.

Для состояния равновесия можно записать

$$k_{\text{пр}} C_A^n C_B^m = k_{\text{обр}} C_C^p C_D^q.$$

Откуда можно выразить отношение константы скорости прямой и обратной реакций через равновесные концентрации реагирующих веществ. Это отношение называется **константой равновесия**:

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{C_C^p C_D^q}{C_A^n C_B^m}.$$

Константа равновесия так же, как и константа скорости, зависит от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от концентраций реагирующих веществ. Константу равновесия, выраженную через молярные концентрации реагирующих

веществ, обозначают K_C , а через парциальные давления реагирующих газообразных веществ – K_P . В общем случае константа равновесия равна отношению произведения равновесных концентраций (парциальных давлений) *продуктов реакции* в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, к произведению равновесных концентраций (парциальных давлений) *исходных веществ* в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Реакции могут быть *гомогенными* и *гетерогенными*. Гомогенные реакции протекают в однородной среде: реагирующие вещества находятся в газовой фазе или в жидком растворе. Гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде: реагирующие вещества находятся в разных фазах (твердой и жидкой, газовой и жидкой и т. д.). Гомогенные реакции происходят равномерно во всем объеме реагирующей системы. Гетерогенные реакции протекают только на границах раздела фаз. В уравнения закона действующих масс для гетерогенных реакций входят концентрации и парциальные давления веществ находящихся либо в газовой фазе, либо в жидком растворе. Для веществ, находящихся в конденсированной фазе (твердой или жидкой), концентрации (парциальные давления) принимаются равными 1 (пример 3).

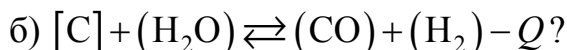
Состояние равновесия сохраняется до тех пор, пока на систему не оказано внешнее воздействие: изменение температуры, концентрации реагирующих веществ или давления. При этом нарушается равенство скоростей прямой и обратной реакций, но через некоторое время скорости снова выравниваются. Однако новое состояние равновесия смещено относительно старого в направлении той реакции, которая временно протекала с большей скоростью. В новом состоянии равновесия равновесные концентрации будут другими. Такой переход от одного равновесного состояния к другому называется *смещением равновесия*. Направление смещения равновесия можно определить, руководствуясь *принципом Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Внешнее воздействие на систему и на положение химического равновесия оказывают следующие факторы:

– *давление* (повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа);

– температура (увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции);

– концентрация (возрастание концентрации одного из реагирующих веществ смещает равновесие в сторону реакции, по которой это вещество расходуется).

! **Пример 1.** Какими изменениями температуры, давления и концентрации H_2 можно повысить выход продуктов в системах:



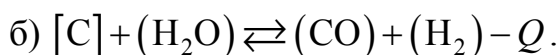
Решение. Чтобы повысить выход продуктов, нужно так изменить температуру, давление и концентрацию H_2 , чтобы химическое равновесие сместилось в сторону прямой реакции, т. е. вправо:



Согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции. Так как прямая реакция экзотермическая ($\Delta H^\circ < 0$), то обратная реакция – эндотермическая, и повышение температуры сместит равновесие влево. Следовательно, для смещения равновесия вправо температуру нужно уменьшить.

Повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа. В левой части уравнения реакции 4 молекулы газа, в правой – 2, значит, прямая реакция идет с уменьшением числа молекул газа и для смещения равновесия вправо давление нужно увеличить.

Повышение концентрации реагирующих веществ смещает равновесие в сторону реакции, по которой это вещество расходуется. H_2 – исходное вещество и расходуется при протекании прямой реакции, следовательно, для смещения равновесия вправо концентрацию H_2 нужно увеличить;



Так как прямая реакция эндотермическая ($Q < 0$), то для смещения равновесия вправо температуру нужно увеличить.

В левой части уравнения 1 молекула газа, в правой – 2. Следовательно, прямая реакция идет с увеличением числа молекул газа и для смещения равновесия вправо давление нужно уменьшить.

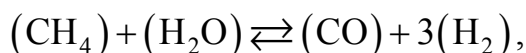
H_2 – продукт реакции и расходуется при протекании обратной реакции. Поэтому для смещения равновесия вправо *концентрацию* H_2 нужно *уменьшить*.

Ответ: а) $T \downarrow$ (уменьшить), $P \uparrow$ (увеличить), $C(\text{H}_2) \uparrow$ (увеличить);
 б) $T \uparrow$ (увеличить), $P \downarrow$ (уменьшить), $C(\text{H}_2) \downarrow$ (уменьшить).

Ниже приведены примеры вычисления равновесных концентраций веществ, констант равновесия и исходных (начальных) концентраций веществ, т. е. концентраций в момент смешивания исходных веществ, когда продукты реакции отсутствуют. Равновесные концентрации веществ обозначим символом C , исходные концентрации – C_0 , а изменения концентраций исходных веществ к моменту наступления равновесия – ΔC . При решении задач предполагаем, что объем системы постоянен и, значит, количества веществ пропорциональны их молярным концентрациям (C). Поэтому для упрощения рассуждений можно принять, что объем системы равен 1 л, тогда количества веществ равны концентрациям. Равновесные концентрации продуктов реакции и ΔC исходных веществ будут пропорциональны стехиометрическим коэффициентам соответствующих веществ в уравнении реакции. C , C_0 и ΔC исходных веществ реакции связаны соотношением

$$C_0 = C + \Delta C.$$

! **Пример 2.** Найдите равновесные концентрации CH_4 , H_2O и H_2 в системе



если известно, что начальные концентрации CH_4 и H_2O равны 0,1 и 0,2 моль/л соответственно, а равновесная концентрация CO составляет 0,08 моль/л. Определите константу равновесия K_C .

Дано:
 $C_0(\text{CH}_4) = 0,1$ моль/л
 $C_0(\text{H}_2\text{O}) = 0,2$ моль/л
 $C(\text{CO}) = 0,08$ моль/л
 $K_C - ?$

Решение. По условию задачи к моменту наступления равновесия образовалось 0,08 моль CO . Составляем пропорцию согласно коэффициентам в уравнении реакции:

при образовании 1 моль CO образуется 3 моль H_2
 при образовании 0,08 моль CO >> x моль H_2

$$x = \frac{0,08 \cdot 3}{1} = 0,24 \text{ моль}, \quad C(\text{H}_2) = 0,24 \text{ моль/л.}$$

Аналогично находим ΔC для CH_4 и H_2O :

на образование 1 моль CO расходуется 1 моль CH_4
 на образование 0,08 моль CO >> x моль CH_4

$$x = \frac{0,08 \cdot 1}{1} = 0,08 \text{ моль}, \quad \Delta C(\text{CH}_4) = 0,08 \text{ моль/л};$$

на образование 1 моль CO расходуется 1 моль H_2O
 на образование 0,08 моль CO >> x моль H_2O

$$x = \frac{0,08 \cdot 1}{1} = 0,08 \text{ моль}, \quad \Delta C(\text{H}_2\text{O}) = 0,08 \text{ моль/л}.$$

Тогда равновесные концентрации исходных веществ ($C = C_0 - \Delta C$) составляют:

$$C(\text{CH}_4) = 0,1 - 0,08 = 0,02 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}_2\text{O}) = 0,2 - 0,08 = 0,12 \text{ моль/л}.$$

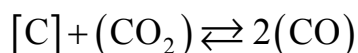
Если коэффициенты в уравнении реакции невелики, то вычисления C и ΔC часто проводят в уме и представляют их в форме таблицы:

	(CH_4)	$+$	(H_2O)	\rightleftharpoons	(CO)	$+$	$3(\text{H}_2)$
C_0	0,1		0,2		–		–
ΔC	0,08		0,08		–		–
C	0,02		0,12		0,08		0,24

Константа равновесия рассматриваемой реакции будет равна

$$K_C = \frac{C(\text{CO})C^3(\text{H}_2)}{C(\text{CH}_4)C(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,08 \cdot (0,24)^3}{0,02 \cdot 0,12} = 0,4608.$$

! **Пример 3.** При некоторой температуре константа равновесия реакции



равна 0,1. Найдите равновесные концентрации CO_2 и CO в системе, если исходная концентрация CO_2 равна 0,01 моль/л.

Решение. Поскольку коэффициенты реакции невелики, представим вычисление значений C и ΔC в табличной форме.

Принимаем, что к моменту наступления равновесия прореагировало x моль CO_2 , т. е. $\Delta C(\text{CO}_2) = x$ моль/л.

	[C]	+ (CO ₂)	\rightleftharpoons	2(CO)
C_0	–	0,01		–
ΔC	–	x		–
C	–	$0,01 - x$		$2x$

Так как содержание твердых веществ в системе не оказывает влияния на химическое равновесие и концентрации веществ в твердом состоянии не входят в выражение константы равновесия, то для углерода [C] в таблице не приведено значений. Записываем выражение константы равновесия для рассматриваемой реакции:

$$K_C = \frac{C^2(\text{CO})}{C(\text{CO}_2)}$$

Из этого выражения находим x :

$$0,1 = \frac{(2x)^2}{0,01 - x};$$

$$4x^2 + 0,1x - 0,001 = 0;$$

$$D = 0,01 + 4 \cdot 4 \cdot 0,001 = 0,026;$$

$$x_1 = \frac{-0,1 - \sqrt{0,026}}{2 \cdot 4} = -0,0327 \text{ (не подходит),}$$

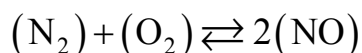
$$x_2 = \frac{-0,1 + \sqrt{0,026}}{2 \cdot 4} = 0,00766 \text{ (подходит).}$$

Следовательно, равновесные концентрации веществ будут равны:

$$C(\text{CO}_2) = 0,01 - 0,00766 = 0,00234 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{CO}) = 2 \cdot 0,00766 = 0,01532 \text{ моль/л.}$$

! **Пример 4.** Исходные концентрации N_2 и O_2 в системе



равны 0,03 и 0,01 моль/л соответственно. К моменту наступления равновесия в реакцию вступило 5% N₂. Определите равновесные концентрации веществ в системе и константу равновесия.

Решение. Вычисляем количество N₂, вступившего в реакцию:

$$0,03 \text{ моль N}_2 \quad - \quad 100\%$$

$$x \text{ моль N}_2 \quad - \quad 5\%$$

$$x = \frac{0,03 \cdot 5}{100} = 0,0015 \text{ моль}, \quad \Delta C(\text{N}_2) = 0,0015 \text{ моль/л.}$$

Представляем значения C и ΔC в табличном виде.

	(N ₂)	+ (O ₂)	\rightleftharpoons	2(NO)
C_0	0,03	0,01		–
ΔC	0,0015	0,0015		–
C	0,03–0,0015	0,01–0,0015		2 · 0,0015

Равновесные концентрации веществ будут равны

$$C(\text{N}_2) = 0,0285 \text{ моль/л}; \quad C(\text{O}_2) = 0,0085 \text{ моль/л}; \\ C(\text{NO}) = 0,003 \text{ моль/л.}$$

Константа равновесия данной реакции составит

$$K_c = \frac{C^2(\text{NO})}{C(\text{N}_2)C(\text{O}_2)} = \frac{(0,003)^2}{0,0285 \cdot 0,0085} = 0,0372.$$

Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции связано с константой равновесия реакции уравнением

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p,$$

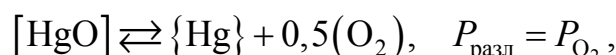
где R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К); K_p – константа равновесия реакции, выраженная через парциальные давления.

Если в последнем уравнении перейти от натурального логарифма к десятичному и подставить постоянную R , то получим уравнение

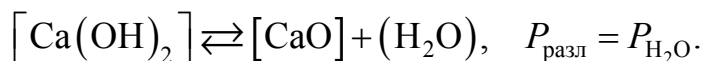
$$\Delta G_T^0 = -8,31T2,303 \lg K_p = -19,14T \lg K_p.$$

Последнее уравнение используется для вычисления константы равновесия реакции и давления разложения веществ. **Давление разложения** вещества ($P_{\text{разл}}$) – это равновесное давление

газообразных продуктов обратимой реакции разложения вещества. Например, для реакции



а для реакции



Пример 5. Рассчитайте давление разложения PbO_2 по реакции



при температуре 200°C . Определите температуру, при которой давление разложения будет равно 1 атм.

Решение.

а) давление разложения для данной реакции будет равно давлению кислорода

$$P_{\text{разл}} = P_{\text{O}_2}.$$

Выражение константы равновесия для данной реакции имеет вид

$$K_P = P_{\text{O}_2}^{0,5}.$$

Из последнего уравнения находим давление кислорода:

$$P_{\text{O}_2} = K_P^2.$$

Константу равновесия K_P можно найти, зная энергию Гиббса реакции при данной температуре. Переведем температуру в шкалу Кельвина:

$$T = 273 + 200 = 473 \text{ К}.$$

Вычисляем энергию Гиббса реакции при 473 К:

$[\text{PbO}_2] \rightleftharpoons [\text{PbO}] + 0,5(\text{O}_2)$			
$\Delta H_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	-277,4	-219,0	0
S_{298}° , Дж/(моль·К)	68,6	66,5	205,2

$$\Delta H_{298}^\circ = (-219,0 + 0,5 \cdot 0) - (-277,4) = 58,4 \text{ кДж} = 58\,400 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{298}^\circ = (66,5 + 0,5 \cdot 205,2) - 68,6 = 100,5 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta G_{473}^\circ \approx 58\,400 - 473 \cdot 100,5 = 10\,863,5 \text{ Дж}.$$

Используя уравнение, связывающее энергию Гиббса с константой равновесия, находим десятичный логарифм константы равновесия:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{19,14T} = -\frac{10\,863,5}{19,14 \cdot 473} = -1,2000;$$

(расчет $\lg K_p$ проводится до 4-го знака после запятой).

Константа равновесия будет равна

$$K_p = 10^{-1,2000} = 6,31 \cdot 10^{-2}.$$

Зная K_p , находим давление разложения:

$$P_{\text{разл}} = P_{\text{O}_2} = K_p^2 = (6,31 \cdot 10^{-2})^2 = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ атм.}$$

б) находим температуру, при которой давление разложения составит 1 атм. Задача решается в обратной последовательности:

$$P_{\text{разл}} = 1 \text{ атм};$$

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{разл}} = 1 \text{ атм};$$

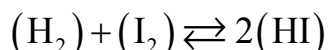
$$K_p = P_{\text{O}_2}^{0,5} = 1^{0,5} = 1;$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln 1 = -RT \cdot 0 = 0;$$

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = 0;$$

$$T = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ} = \frac{58\,400}{100,5} = 581 \text{ К.}$$

! **Пример 6.** Рассчитайте парциальные давления H_2 , I_2 и HI в системе



при 100°C , если общее давление равно 2 атм и количество вещества H_2 и I_2 одинаково в системе.

Решение. Рассчитаем константу равновесия данной реакции K_p при 100°C :

	$(\text{H}_2) + (\text{I}_2) \rightleftharpoons 2(\text{HI})$		
$\Delta H_{f, 298}^\circ$, кДж/моль	0	62,4	26,5
S_{298}° , Дж/(моль·К)	130,7	260,7	206,6

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2 \cdot 26,5 - (0 + 62,4) = 9,4 \text{ кДж} = 9400 \text{ Дж};$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 2 \cdot 206,6 - (130,7 + 260,7) = 21,8 \text{ Дж/К};$$

$$T = 273 + 100 = 373 \text{ К}.$$

$$\Delta G_{373}^{\circ} \approx 9400 - 373 \cdot 21,8 = 1268,6 \text{ Дж};$$

$$\lg K_p = -\frac{1268,6}{19,14 \cdot 373} = -0,1777;$$

$$K_p = 10^{-0,1777} = 0,664;$$

Поскольку содержание H_2 и I_2 одинаково, то можно записать

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = x.$$

Поскольку общее давление равно 2 атм, то

$$P_{\text{HI}} = 2 - P_{\text{H}_2} - P_{\text{I}_2} = 2 - x - x = 2 - 2x.$$

Зная константу равновесия для данной системы, найдем x :

$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}} = \frac{(2 - 2x)^2}{x^2} = 0,664;$$

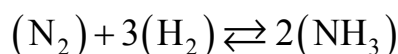
$$\frac{2 - 2x}{x} = \sqrt{0,664} = 0,815;$$

$$x = \frac{2}{2 + 0,815} = 0,71.$$

Ответ: $P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = 0,71 \text{ атм}; P_{\text{HI}} = 2 - 2 \cdot 0,71 = 0,58 \text{ атм}.$

? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

101. Понятие об обратимых и необратимых реакциях. Что называется состоянием химического равновесия? Как и во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе



при повышении давления в 2 раза?

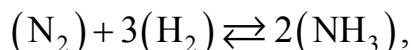
102. Что называется константой химического равновесия? Какие факторы влияют на величину константы химического равновесия? Запишите математические выражения констант равновесия K_p и K_c для следующих реакций:

- а) $(\text{H}_2) + (\text{I}_2) \rightleftharpoons 2(\text{HI})$; б) $2(\text{NO}) + (\text{O}_2) \rightleftharpoons 2(\text{NO}_2)$;
 в) $[\text{C}] + (\text{CO}_2) \rightleftharpoons 2(\text{CO})$; г) $(\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) \rightleftharpoons (\text{CO}_2) + (\text{H}_2)$;
 д) $2(\text{NO}_2) \rightleftharpoons (\text{N}_2\text{O}_4)$; е) $[\text{AgNO}_3] \rightleftharpoons [\text{Ag}] + (\text{NO}_2) + 0,5(\text{O}_2)$.

103. Как записываются выражения констант равновесия для гомогенных и гетерогенных процессов? Зависит ли величина константы равновесия от общего давления? Ответ мотивируйте. Запишите математические выражения констант равновесия для следующих реакций:

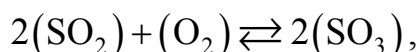
- а) $2(\text{SO}_2) + (\text{O}_2) \rightleftharpoons 2(\text{SO}_3)$; б) $[\text{HgO}] \rightleftharpoons \{\text{Hg}\} + 0,5(\text{O}_2)$;
 в) $(\text{N}_2) + 3(\text{H}_2) \rightleftharpoons 2(\text{NH}_3)$; г) $(\text{BaO}) + (\text{CO}_2) \rightleftharpoons [\text{BaCO}_3]$.

104. Что такое равновесные концентрации реагирующих веществ? Вычислите равновесные концентрации N_2 и H_2 в реакции



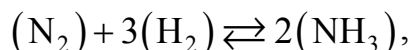
если их начальные концентрации составляли 0,1 и 0,3 моль/л соответственно, а равновесная концентрация NH_3 – 0,06 моль/л. Рассчитайте константу равновесия K_C .

105. Что называется степенью превращения исходного вещества? Вычислите равновесные концентрации веществ в системе



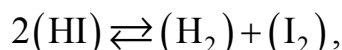
если исходные концентрации SO_2 и O_2 составляли по 0,1 моль, а степень превращения SO_2 составляет 90%. Рассчитайте константу равновесия K_C реакции.

106. Как связаны между собой константы равновесия K_C и K_P реакций? Вычислите константу равновесия K_C для реакции синтеза аммиака



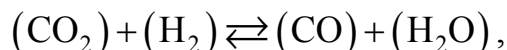
если K_P реакции при некоторой температуре равна 0,1 (давления выражены в атм).

107. Что понимается под степенью термической диссоциации вещества? Чему равна степень термической диссоциации HI по схеме



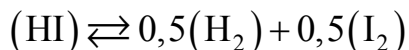
если константа равновесия равна 0,01.

108. Вычислите равновесные концентрации веществ в системе



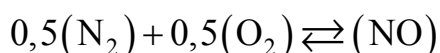
если исходные концентрации CO_2 и H_2 равны соответственно 0,1 и 0,2 моль/л, а константа равновесия реакции принимает значение 1.

109. В десятилитровый сосуд поместили 0,5 моль HI и нагрели до 1000 К. Чему равны количества H_2 , I_2 и HI в сосуде, если константа равновесия системы



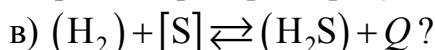
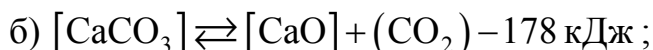
при данной температуре равна 0,187?

110. В замкнутый сосуд поместили N_2 и O_2 в объемном соотношении 4 к 1. Сосуд нагрели до 3000 К. Чему равно парциальное давление NO в сосуде, если константа равновесия (K_p) реакции



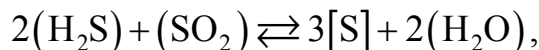
при данной температуре составляет 0,12?

111. Сформулируйте принцип Ле Шателье. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении температуры в системах:



Ответ мотивируйте.

112. Какие факторы и как влияют на химическое равновесие? В каком направлении сместится равновесие системы



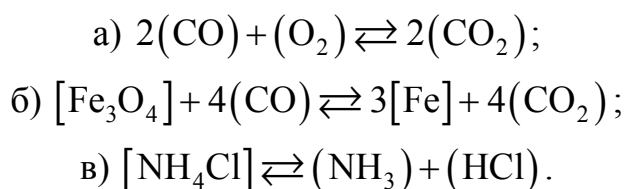
если: а) уменьшить концентрацию паров воды; б) увеличить температуру; в) повысить давление? Ответ мотивируйте.

113. Происходит ли изменение константы химического равновесия при смещении равновесия? Укажите, как сместится состояние химического равновесия в системе

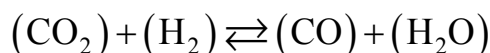


если повысить: а) общее давление; б) концентрацию H_2 ; в) температуру. Как изменится константа равновесия K_p в каждом случае?

114. Как влияет изменение общего давления и температуры на химическое равновесие? Укажите, как следует изменить общее давление и температуру для того, чтобы повысить выход продуктов в следующих системах:



115. Как связаны между собой стандартное изменение энергии Гиббса реакции и константа равновесия K_p ? Рассчитайте значение константы равновесия K_p реакции

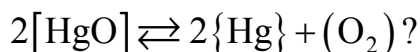


при 100°C используя значения стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий реагирующих веществ.

116. Что называется давлением разложения? Вычислите давление разложения (Па) оксида ртути при 100°C по реакции



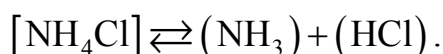
Изменится ли значение давления разложения, если вести расчет по уравнению реакции



Ответ мотивируйте.

117. Как константа равновесия реакции связана со стандартным изменением энтальпии и энтропии реакции? Рассчитайте стандартные изменения энтальпии и энтропии процесса испарения пентакарбонила железа в диапазоне температур от 0 до 100°C, если известно, что давление насыщенного пара пентакарбонила железа при 0°C равно 7,5 мм рт. ст., а при 100°C – 642 мм рт. ст.

118. Что понимается под давлением разложения? Рассчитайте давление разложения (атм) хлорида аммония при 300°C по реакции

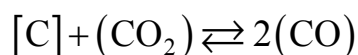


119. Вычислите давление разложения карбоната кальция при 500°C по реакции



Определите температуру, при которой давление разложения составит 101 325 Па.

120. Рассчитайте парциальные давления CO и CO₂ (атм) в системе



при 600°C, если общее давление равно 1 атм.

РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Раствор – однородная система переменного состава, содержащая два и больше компонентов. Компонент, взятый в избытке и в том же агрегатном состоянии, что и сам раствор, принято считать растворителем, а компонент, взятый в недостатке, – растворенным веществом.

Количественный состав растворов выражается разными способами.

1. **Массовая доля растворенного вещества** $\omega(X)$ – безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \text{ или } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%,$$

где $m(X)$ – масса вещества X в растворе; $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора. Массовая доля выражается в долях единицы или процентах.

Например, форма записи «раствор NaCl с массовой долей $\omega(\text{NaCl}) = 10\%$ » означает, что 10 г NaCl содержится в 100 г раствора. Масса воды в нем равна 90 г.

2. **Молярная концентрация** $C(X)$ – это концентрация, которая показывает число моль растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Например, форма записи $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5$ моль/л или 1,5 М H_2SO_4 означает, что 1,5 моль H_2SO_4 содержится в 1 л раствора.

Молярная концентрация рассчитывается по формуле

$$C(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X)V},$$

где $C(X)$ – молярная концентрация растворенного вещества X , моль/л; $n(X)$ – количество растворенного вещества X , моль; V – объем раствора, л; $m(X)$ – масса растворенного вещества, г; $M(X)$ – молярная масса вещества, г/моль.

3. **Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация)** $C\left(\frac{1}{z}X\right)$ – это концентрация, которая показывает

количество вещества эквивалента, содержащегося в 1 л раствора. Например, форма записи 0,5 н. Ca(OH)₂ или $C\left(\frac{1}{z}\text{Ca(OH)}_2\right) = 0,5$ моль/л означает, что 0,5 моль эквивалента Ca(OH)₂ содержится в 1 л раствора. Нормальная концентрация рассчитывается по формуле

$$C\left(\frac{1}{z}\text{X}\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)}{V} = \frac{m(\text{X})}{M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)V},$$

где $C\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)$ – нормальная концентрация, моль/л; $n\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)$ – количество вещества эквивалента, моль; V – объем раствора, л; $m(\text{X})$ – масса растворенного вещества; $M\left(\frac{1}{z}\text{X}\right)$ – молярная масса эквивалента, г/моль.

4. **Моляльная концентрация** $b(\text{X})$ – это концентрация, которая показывает число моль растворенного вещества, содержащегося в 1 кг растворителя, выражается в моль/кг. Форма записи 2 m NaOH означает, что 2 моль NaOH содержится в 1 кг растворителя (например, воды).

Моляльная концентрация рассчитывается как

$$b(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{m_{\text{растворителя}}},$$

где $b(\text{X})$ – моляльная концентрация раствора, моль/кг; $n(\text{X})$ – число молей растворенного вещества, моль.

5. **Молярная доля** растворенного вещества x – отношение химического количества вещества X к общему числу моль всех веществ в растворе:

$$x(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{\sum n_i},$$

где $n(\text{X})$ количество вещества X в растворе, моль; n_i – количество вещества каждого компонента раствора, моль.

Молярная доля выражается в долях единицы или процентах.

Переход от молярной к нормальной концентрации. Молярная и нормальная концентрации одного и того же раствора либо

равны ($z = 1$), либо молярная концентрация меньше нормальной во столько раз, во сколько молярная масса эквивалента меньше молярной массы вещества.

Для перехода от молярной концентрации к нормальной можно использовать следующие соотношения:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{m(X)}{M\left(\frac{1}{z}X\right)V}; \quad M\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{1}{z}M(X).$$

Сделав подстановку, получим

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{zm(X)}{M(X)V} - \text{молярная концентрация.}$$

Отсюда имеем:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right) = zC(X); \quad C(X) = \frac{1}{z}C\left(\frac{1}{z}X\right).$$

! **Пример 1.** 50 г кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в 250 мл воды. Определите массовую долю безводной соли CaCl_2 (%) в полученном растворе.

Решение. Для нахождения массовой доли CaCl_2 в растворе нужно знать массу раствора и массу безводного CaCl_2 .

Масса раствора складывается из массы воды и массы кристаллогидрата:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O})V(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 250 = 250 \text{ г};$$

$$m_{\text{р-ра}} = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 250 + 50 = 300 \text{ г}.$$

Рассчитываем массу CaCl_2 , содержащуюся в заданной массе кристаллогидрата, исходя из соотношения между молярными массами кристаллогидрата и безводной соли:

$$M(\text{CaCl}_2) = 111 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 111 + 6 \cdot 18 = 219 \text{ г/моль.}$$

$$219 \text{ г CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ содержат } 111 \text{ г CaCl}_2$$

$$50 \text{ г CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \gg \quad x \text{ г CaCl}_2$$

$$x = \frac{50 \cdot 111}{219} = 25,34 \text{ г}.$$

Эта масса соли содержится в 300 г раствора. Отсюда можно определить $\omega(\text{CaCl}_2)$:

$$\omega(\text{CaCl}_2) = \frac{m(\text{CaCl}_2)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{25,34}{300} = 0,084, \text{ или } 8,4\%.$$

! **Пример 2.** Вычислите молярную и нормальную концентрации 10%-ного раствора CuSO_4 ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,10$ г/мл).

Решение. Молярная концентрация – отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора:

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)V}.$$

Рассчитаем массу сульфата меди в определенном объеме раствора. Удобно выбрать объем 1 л. Масса 1 л (1000 мл) 10%-ного раствора CuSO_4 равна

$$m_{\text{р-ра}} = \rho V = 1,1 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1100 \text{ г}.$$

Определим массу CuSO_4 , содержащуюся в 1100 г 10%-ного раствора:

$$m(\text{CuSO}_4) = \omega(\text{CuSO}_4)m_{\text{р-ра}} = 0,1 \cdot 1100 = 110 \text{ г}.$$

Фактор эквивалентности сульфата меди равен $\frac{1}{2}$, поэтому

$$M\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right) = \frac{1}{2}M(\text{CuSO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 159,6 = 79,8 \text{ г/моль}.$$

Зная массу CuSO_4 , содержащуюся в 1 л 10%-ного раствора, а также молярную массу и молярную массу эквивалента соли, вычислим молярную и нормальную концентрации раствора:

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{110}{159,6 \cdot 1} = 0,689 \text{ моль/л}.$$

$$C\left(\frac{1}{2}\text{CuSO}_4\right) = \frac{110}{79,8 \cdot 1} = 1,378 \text{ моль/л}.$$

! **Пример 3.** Какой объем раствора фосфорной кислоты с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$ (плотность раствора $1,74$ г/см³) требуется для приготовления 0,5 л 3 н. раствора H_3PO_4 ?

Решение. Вычисляем массу H_3PO_4 в 0,5 л раствора:

$$C\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right)V_{\text{р-ра}}};$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = C\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right)M\left(\frac{1}{z}\text{H}_3\text{PO}_4\right)V_{\text{р-ра}};$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 \cdot \frac{1}{3} \cdot 98 \cdot 0,5 = 49 \text{ г},$$

где $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$; $\frac{1}{z}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$.

Определяем, какая масса раствора H_3PO_4 с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85\%$ содержит 49 г фосфорной кислоты:

$$\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m_{\text{р-ра}}};$$

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{49}{0,85} = 57,6 \text{ г}.$$

Зная плотность раствора, находим его объем:

$$V = \frac{57,6}{1,74} = 33,1 \text{ см}^3.$$

? КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

121. Сульфат магния растворили в воде и получили раствор с массовой долей MgSO_4 9% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,08 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте: молярную, нормальную, моляльную концентрации и молярную долю соли в растворе.

122. Смешали 50 мл 0,1 М раствора H_3PO_4 с 20 мл раствора этой же кислоты с $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 8\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,06 \text{ г/см}^3$). Вычислите нормальную концентрацию полученного раствора.

123. К 600 мл воды прибавили 20 мл раствора серной кислоты с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,84 \text{ г/см}^3$). Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе.

124. Какую массу кристаллогидрата $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ необходимо растворить в воде для приготовления 250 мл раствора с массовой долей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 5% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,03 \text{ г/см}^3$)?

125. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора серной кислоты с $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,066 \text{ г/см}^3$).

126. Какой объем 0,1 н. раствора H_3PO_4 можно приготовить из 100 мл фосфорной кислоты с массовой долей H_3PO_4 9% и плотностью $1,07 \text{ г/см}^3$?

127. Вычислите массовую долю H_2SO_4 в 9 н. растворе серной кислоты ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,26 \text{ г/см}^3$).

128. К 80 мл раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 , равной 20% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,140 \text{ г/см}^3$), прилили 20 мл раствора с массовой долей H_2SO_4 48% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,376 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте массовую долю серной кислоты и молярную концентрацию полученного раствора.

129. Какой объем 0,2 н. раствора H_2SO_4 можно приготовить из 20 мл раствора с массовой долей H_2SO_4 50% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,395 \text{ г/см}^3$)?

130. Какую массу кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в воде для получения 400 мл раствора с массовой долей безводной соли 8% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,05 \text{ г/см}^3$)?

131. Какой объем 0,5 н. раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ следует прибавить к 220 г раствора гидрокарбоната кальция с массовой долей соли 3% для получения карбоната кальция?

132. Какой объем воды нужно прибавить к 800 мл раствора NaOH с массовой долей 30% и плотностью $1,328 \text{ г/см}^3$, чтобы получить раствор с массовой долей NaOH , равной 18%?

133. Сколько граммов кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ следует растворить в 500 мл воды для получения раствора с массовой долей FeSO_4 , равной 10%?

134. Какой объем NH_3 (н. у.) нужно взять для приготовления 200 мл 0,5 н. раствора аммиака?

135. Вычислите молярную и нормальную концентрации раствора с массовой долей H_3PO_4 , равной 49% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,33 \text{ г/см}^3$).

136. Какая масса кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и какой объем воды необходимы для приготовления 500 мл раствора с массовой долей безводной соли $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, равной 10%. Плотность раствора $1,08 \text{ г/см}^3$?

137. Какой объем хлороводорода (н. у.) необходим для приготовления 500 мл раствора хлороводородной кислоты с массовой долей HCl 5% и плотностью $1,01 \text{ г/см}^3$?

138. Оксид серы(VI) массой 20 г растворили в 400 мл воды. Получился раствор с плотностью 1,112 г/см³. Найдите массовую долю растворенного вещества и молярную концентрацию раствора.

139. Сульфат натрия растворили в воде и получили раствор с массовой долей Na₂SO₄ 10% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,080 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте: молярную, нормальную, моляльную концентрации и молярную долю соли в растворе.

140. Для 2 н. раствора H₂SO₄ ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,114 \text{ г/см}^3$) рассчитайте: массовую долю растворенного вещества, молярную, моляльную концентрации и молярную долю кислоты в растворе.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. РЕАКЦИИ ОБМЕНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на положительно и отрицательно заряженные ионы, называются *электролитами*. Положительно заряженные ионы называют *катионами*, отрицательно заряженные – *анионами*. Распад растворенного вещества на ионы под действием молекул растворителя называется *электролитической диссоциацией*.

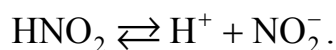
Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие степени диссоциации. *Степень диссоциации* (α) – отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. По значению степени диссоциации электролиты делят на сильные и слабые. К *сильным* относят электролиты, у которых $\alpha \rightarrow 1$. Все растворенные молекулы сильного электролита распадаются на ионы. К *слабым* относят электролиты, у которых $\alpha \rightarrow 0$.

Кислоты, основания и соли являются электролитами. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, некоторые кислоты (HCl, HBr, HI, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HClO₃, H₂SeO₄) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂).

Электролитическую диссоциацию можно рассматривать как химическую реакцию. Диссоциация сильных электролитов – необратимая реакция:



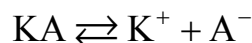
Диссоциация слабых электролитов – обратимая реакция:



Диссоциация слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований происходит ступенчато. Например, для слабой сернистой кислоты:



В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между молекулами и ионами. Для диссоциации слабого бинарного электролита КА



на основании закона действующих масс можно записать выражение константы равновесия:

$$K_C = \frac{C_{\text{K}^+} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{КА}}}.$$

Константу равновесия K_C в данном случае называют **константой диссоциации (ионизации)** и обозначают K . Константа диссоциации бинарного электролита связана со степенью диссоциации соотношением (*закон разбавления Оствальда*)

$$K = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha},$$

где C_0 – молярная концентрация растворенного электролита, моль/л.

Если $\alpha \ll 1$, то это выражение упрощается:

$$K \approx \alpha^2 C_0.$$

Константы диссоциации слабых электролитов (кислот и оснований) приводятся в справочниках. Зная значение константы диссоциации и концентрацию растворенного электролита, можно вычислить степень диссоциации. Если $\alpha \ll 1$, то

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_0}}.$$

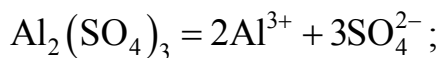
Зная α , можно рассчитать *концентрации ионов слабого электролита* в растворе:

$$C_{\text{K}^+} = C_{\text{A}^-} = \alpha C_0.$$

Для *сильного электролита* концентрации его ионов можно выразить через концентрацию растворенного электролита по формуле

$$C_{\text{иона}} = \alpha n C_0,$$

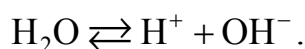
где n – число ионов, на которые распадается одна молекула сильного электролита. Например, для раствора сульфата алюминия:



$$C_{\text{Al}^{3+}} = 1 \cdot 2C_0 = 2C_0;$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1 \cdot 3C_0 = 3C_0.$$

Наибольшее значение имеют растворы электролитов в воде. Вода является слабым электролитом и диссоциирует согласно уравнению



Для чистой воды и разбавленных водных растворов произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов – величина постоянная и называется **ионным произведением воды**:

$$K_W = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \text{ (при } 20^\circ\text{C)}.$$

Для водных растворов важное значение имеет оценка кислотности раствора. Для этого используют величину **водородный показатель** – отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода в растворе

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$$

или гидроксильный показатель

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}.$$

Для воды и разбавленных водных растворов:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Для чистой воды $\text{pH} = 7$. Растворы, для которых pH близок к 7, называют нейтральными. Если $\text{pH} < 7$, то раствор будет кислотным, а если $\text{pH} > 7$ – щелочным.

! Пример 1. Вычислите концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH в растворе: а) 0,1 М HNO_2 ; б) 0,1 н. H_2SO_4 ; в) NaOH плотностью $\sim 1 \text{ г/см}^3$ с массовой долей NaOH , равной 0,04%.

а) Дано: $C_0 \sim 0,1$ моль/л $C_{\text{H}^+}, C_{\text{OH}^-}, \text{pH} - ?$	Решение. Записываем уравнение диссоциации кислоты: $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-.$
---	---

Поскольку кислота *слабая*, степень диссоциации находим по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}} = \sqrt{\frac{5,62 \cdot 10^{-4}}{0,1}} = \sqrt{56,2 \cdot 10^{-4}} = 7,50 \cdot 10^{-2}.$$

При диссоциации кислоты образуются ионы H^+ . Их концентрацию определяем по формуле

$$C_{\text{H}^+} = \alpha C_0 = 7,50 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Концентрацию ионов OH^- рассчитываем из выражения для ионного произведения воды:

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{7,50 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Находим pH:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(7,50 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg(7,50) = 3 - 0,88 = 2,12.$$

б) Дано: $C\left(\frac{1}{z} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,5$ моль/л $C_{\text{H}^+}, C_{\text{OH}^-}, \text{pH} - ?$	Решение. H_2SO_4 – сильная кислота: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}.$ Для сильных электролитов $\alpha = 1$. Концентрация ионов H^+ будет равна
--	--

$$C_{\text{H}^+} = \alpha n C_0 = 1 \cdot 2 C_0 = 2 C_0 \text{ (в реакции образуется 2 иона } \text{H}^+ \text{).}$$

Определяем C_0 (молярную концентрацию H_2SO_4):

$$C_0 = C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{z} C\left(\frac{1}{z} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{1}{2} \cdot 0,1 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$C_{\text{H}^+} = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(0,1) = 1.$$

<p>в) Дано: $\omega(\text{NaOH}) = 0,04\%$, или $0,0004$ $\rho_{\text{р-ра}} \approx 1 \text{ г/см}^3$</p>	<p>Решение. NaOH – сильный электролит: $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^- \quad (\alpha = 1)$. При диссоциации NaOH образуются ионы OH^-.</p>
<p>$C_{\text{H}^+}, C_{\text{OH}^-}, \text{pH} - ?$</p>	

Тогда

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha n C_0 = 1 \cdot 1 C_0 = C_0.$$

Находим C_0 (молярную концентрацию NaOH):

пусть $V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л} = 1000 \text{ мл}$;

$$m_{\text{р-ра}} = \rho_{\text{р-ра}} V_{\text{р-ра}} = 1 \cdot 1000 = 1000 \text{ г};$$

$$m(\text{NaOH}) = \omega m_{\text{р-ра}} = 0,0004 \cdot 1000 = 0,4 \text{ г};$$

$$C_0 = C(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})V_{\text{р-ра}}} = \frac{0,4}{40 \cdot 1} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$C_{\text{OH}^-} = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_W}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{0,01} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg(1 \cdot 10^{-12}) = 12.$$

! **Пример 2.** Определите степень диссоциации угольной кислоты в $0,01 \text{ М}$ растворе, учитывая только первую ступень диссоциации, если pH этого раствора равен $4,17$.

<p>Дано: $C(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0,01 \text{ моль/л}$ $\text{pH} = 4,17$</p>	<p>Решение. Уравнение диссоциации кислоты по первой ступени имеет вид $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \quad (\text{I ступень})$ Вычисляем концентрацию ионов H^+: $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+};$</p>
<p>$\alpha - ?$</p>	

$$C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,17} = 6,76 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Находим степень диссоциации:

$$C_{\text{H}^+} = \alpha C_0, \Rightarrow \alpha = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_0} = \frac{6,76 \cdot 10^{-5}}{0,01} = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Протекание реакций обмена в растворах электролитов обусловливается присутствующими в растворе ионами. Поэтому такие реакции выражают не только молекулярными уравнениями реакций, но и ионно-молекулярными. **Реакция обмена в растворе** между двумя электролитами протекает в том случае, если выполняется хотя бы одно из следующих *условий*:

- 1) образование малорастворимого соединения (осадка);
- 2) образование малодиссоциирующего соединения (слабого электролита);
- 3) выделение газа.

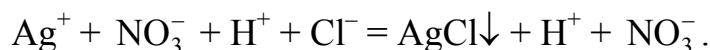
При записи ионно-молекулярных уравнений реакций следует соблюдать следующие *правила*:

- сильные электролиты записывать в виде ионов;
- слабые электролиты (малодиссоциирующие соединения), а также малорастворимые электролиты и газы записывать в молекулярном виде.

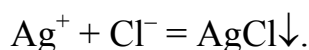
! **Пример 3.** Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих при сливании растворов следующих веществ: а) HCl и KOH; б) HCl и AgNO₃; в) HCl и KCN; г) HCl и Na₂CO₃.

Решение. а) $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$.

Образуется малорастворимое соединение – AgCl. Составляем ионно-молекулярное уравнение:

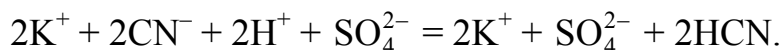


После сокращения ионов H⁺ и NO₃⁻ получаем



б) $2\text{KCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCN}$.

Образуется малодиссоциирующее соединение – HCN. Составляем ионно-молекулярное уравнение:

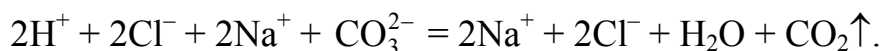


После сокращения ионов K⁺ и SO₄²⁻ получаем

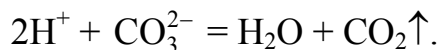


в) $2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$.

Образуется малодиссоциирующее соединение – H_2O и газ – CO_2 . Составляем ионно-молекулярное уравнение:



После сокращения ионов Na^+ и Cl^- получим



? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

141. Напишите уравнения диссоциации электролитов: серная кислота, ортофосфорная кислота, гидроксид бария, гидроксид алюминия, дихромат натрия, гидрокарбонат кальция. Для слабых электролитов запишите выражения констант диссоциации.

142. Запишите уравнение диссоциации ортофосфата калия. Вычислите концентрации ионов в 0,6 н. растворе соли.

143. Напишите уравнение диссоциации сульфата железа(III). Вычислите концентрации ионов в 0,9 н. растворе соли.

144. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH раствора гидроксида аммония, если молярная концентрация равна 0,01 моль/л.

145. pH 0,1 н. раствора слабой одноосновной кислоты равен 4,2. Определите степень диссоциации и константу диссоциации кислоты.

146. Рассчитайте pH раствора гидроксида бария с массовой долей $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1,71%. Плотность раствора 1,005 г/см³.

147. В 100 мл раствора содержится 0,27 г циановодородной кислоты. Рассчитайте концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH этого раствора.

148. Рассчитайте, сколько граммов NaOH содержится в 2 л раствора, pH которого равен 11.

149. Вычислите, как изменится pH 0,5 н. раствора бромноватистой кислоты, если к 2 л этого раствора добавили 0,02 моль гипобромита калия.

150. Рассчитайте pH раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей H_3PO_4 0,98%, учитывая первую ступень диссоциации. Плотность раствора 1,002 г/см³.

151. Вычислите концентрацию ионов H^+ , OH^- и pH раствора хлорноватистой кислоты, если молярная концентрация равна 0,06 моль/л.

152. 2 мл концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 96% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,84 \text{ г/см}^3$) разбавили водой до объема 1 л. Вычислите рН полученного раствора.

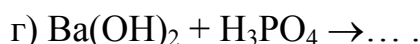
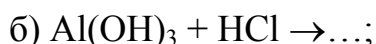
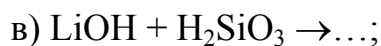
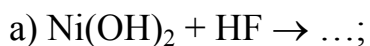
153. Вычислите молярную концентрацию раствора уксусной кислоты, рН которого равен 3.

154. Вычислите рН раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 0,63%. Плотность раствора $1,001 \text{ г/см}^3$.

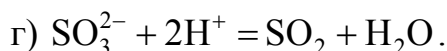
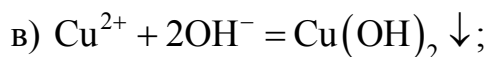
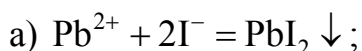
155. Смешали равные объемы растворов гидроксида калия с рН = 11 и рН = 12. Вычислите рН полученного раствора.

156. 4 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 20% ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,22 \text{ г/см}^3$) разбавили водой до объема 250 мл. Рассчитайте рН полученного раствора.

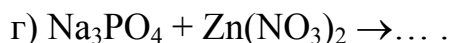
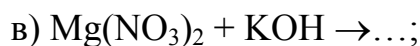
157. Приведите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций нейтрализации:



158. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:



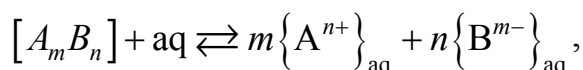
159. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих при сливании водных растворов следующих веществ:



160. Укажите, какие из веществ реагируют с гидроксидом натрия: NaHCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, NaCl , H_3PO_4 , CuSO_4 . Напишите уравнения протекающих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ. УСЛОВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА

Применение закона действующих масс к гетерогенной системе – насыщенному раствору малорастворимого электролита, находящегося в равновесии со своим осадком:



дает выражение константы равновесия, которая называется *произведением растворимости* (ПР):

$$\text{ПР} = K_C = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n.$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам при данных ионах при постоянной температуре, – величина постоянная.

Произведение растворимости малорастворимых электролитов при 25°C приводится в справочниках. Зная ПР малорастворимого электролита, можно вычислить его растворимость S (моль/л или г/л).

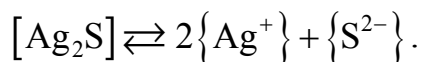
Произведение растворимости характеризует сравнительную растворимость однопипных веществ: чем больше ПР данного вещества, тем больше его растворимость. В соответствии с принципом Ле Шателье растворимость малорастворимого электролита уменьшается при добавлении в раствор хорошо растворимого электролита, содержащего одноименные ионы тем, которые присутствуют в растворе. Исключение составляют случаи образования комплексных соединений.

Если произведение концентраций ионов малорастворимого электролита в растворе $\text{ПС} = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n$ меньше ПР, то осадок не образуется, в этом случае раствор является ненасыщенным. Если $\text{ПС} = \text{ПР}$, раствор становится насыщенным по отношению к данному малорастворимому соединению. Образование осадка происходит в том случае, когда произведение концентраций ионов в растворе больше ПР, т. е. *условие образования осадка* следующее:

$$C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n > \text{ПР}.$$

! **Пример 1.** Рассчитайте концентрацию ионов серебра и сульфид-ионов в насыщенном растворе сульфида серебра. $PP(\text{Ag}_2\text{S}) = 7,2 \cdot 10^{-50}$.

Решение. В насыщенном растворе Ag_2S устанавливается равновесие:



Из уравнения следует, что в растворе концентрация ионов Ag^+ в 2 раза больше, чем ионов S^{2-} .

$$PP(\text{Ag}_2\text{S}) = C_{\text{Ag}^+}^2 C_{\text{S}^{2-}} = 6,3 \cdot 10^{-50}.$$

Тогда, если $C_{\text{Ag}^+} = 2C_{\text{S}^{2-}}$, то $PP(\text{Ag}_2\text{S}) = (2C_{\text{S}^{2-}})^2 C_{\text{S}^{2-}} = 4C_{\text{S}^{2-}}^3$.

Выражаем концентрацию ионов S^{2-} , моль/л:

$$C_{\text{S}^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{PP(\text{Ag}_2\text{S})}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,2 \cdot 10^{-50}}{4}} = \sqrt[3]{18 \cdot 10^{-51}} = 2,62 \cdot 10^{-17}.$$

Тогда

$$C_{\text{Ag}^+} = 2,62 \cdot 10^{-17} \cdot 2 = 5,24 \cdot 10^{-17} \text{ моль/л}.$$

! **Пример 2.** Растворимость сульфата кальция при 25°C равна $0,955$ г/л. Определите величину $PP(\text{CaSO}_4)$.

Решение. Записываем уравнение равновесия, устанавливающегося в растворе CaSO_4 :



тогда

$$PP(\text{CaSO}_4) = C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Из уравнения диссоциации видно, что

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} = S \quad (S - \text{растворимость } \text{CaSO}_4, \text{ моль/л}).$$

Выражаем растворимость соли, моль/л:

$$S(\text{CaSO}_4) = \frac{0,955}{M(\text{CaSO}_4)} = \frac{0,955}{136} = 7 \cdot 10^{-3},$$

где $M(\text{CaSO}_4)$ – молярная масса CaSO_4 , г/моль.

Тогда

$$PP(\text{CaSO}_4) = S^2 = (7 \cdot 10^{-3})^2 = 4,9 \cdot 10^{-5}.$$

! **Пример 3.** Сравните растворимость иодида серебра в чистой воде и в 0,1 М растворе иодида калия. $PP(\text{AgI}) = 8,52 \cdot 10^{-17}$.

Решение. В насыщенном растворе AgI устанавливается равновесие:



$PP(\text{AgI}) = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-} = S^2$ (где S – растворимость AgI), тогда растворимость иодида серебра в чистой воде составит

$$S = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Увеличение концентрации иодид-ионов в растворе за счет присутствия иодида калия (сильный электролит) приведет к смещению равновесия влево, т. е. к уменьшению растворимости AgI .

Пусть равновесная концентрация ионов Ag^+ в растворе – x моль/л, равновесная концентрация ионов I^- будет складываться из концентрации ионов, образующихся при диссоциации иодида серебра, т. е. x моль/л, и ионов, образующихся при диссоциации иодида калия:



$$C_{\text{I}^-} = C_0 \alpha n = 0,1 \cdot 1 \cdot 1 = 0,1 \text{ моль/л,}$$

тогда суммарная концентрация иодид-ионов составит $(0,1 + x)$ моль/л.

Выражение произведения растворимости запишется

$$PP(\text{AgI}) = x(0,1 + x).$$

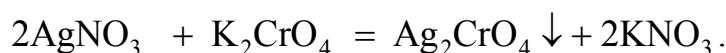
Поскольку $x \ll 0,1$, то данной величиной можно пренебречь в сумме и тогда получаем:

$$8,3 \cdot 10^{-17} = 0,1x, \quad \Rightarrow \quad x = 8,3 \cdot 10^{-16}.$$

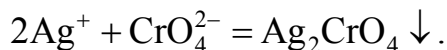
Отсюда видно, что растворимость иодида серебра в 0,1 М растворе KI ($8,3 \cdot 10^{-16}$ моль/л) гораздо меньше растворимости в чистой воде ($9,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л).

! **Пример 4.** Будет ли выпадать осадок при смешивании 1 л раствора нитрата серебра, молярная концентрация которого составляет 0,01 моль/л (0,01 М), и 2 л раствора хромата калия, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,02 моль/л (0,02 н.)? $PP(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,12 \cdot 10^{-12}$.

Решение. При сливании растворов нитрата серебра и хромата калия в осадок может выпасть труднорастворимый хромат серебра:



В ионно-молекулярной форме:

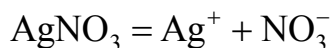


Условие образования осадка следующее:

$$\text{ПС} = C_{\text{Ag}^+}^2 C_{\text{CrO}_4^{2-}} > \text{ПП}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4).$$

Чтобы рассчитать ПС, нужно найти концентрации ионов серебра и хромат-ионов в растворе при смешивании. Для этого определяем молярные концентрации интересующих нас ионов в исходных растворах.

Ионы серебра в растворе появляются при электролитической диссоциации AgNO_3 :



$$C_{\text{Ag}^+} = C_0 \alpha n; \quad \alpha = 1, n = 1.$$

Тогда

$$C_{\text{Ag}^+} = C_0 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Хромат-ионы появляются в растворе при электролитической диссоциации K_2CrO_4 :



$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = C_0 \alpha n; \quad \alpha = 1, n = 1, \quad C_0 = \frac{1}{z} C \left(\frac{1}{z} \text{K}_2\text{CrO}_4 \right).$$

Тогда

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

При сливании растворов объем раствора увеличивается, при этом концентрация каждого вещества уменьшается во столько раз, во сколько раз увеличится объем раствора. В данном случае концентрации растворов нитрата серебра и хромата калия и концентрации ионов, участвующих в образовании хромата серебра, уменьшаются в 3 и 1,5 раза соответственно.

При смешивании растворов

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{0,01}{3} = 0,0033 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{0,01}{1,5} = 0,0067 = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Находим произведение концентраций ионов:

$$\text{ПС} = C_{\text{Ag}^+}^2 C_{\text{CrO}_4^{2-}} = (3,3 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 6,7 \cdot 10^{-3} = 72,96 \cdot 10^{-9} = 7,3 \cdot 10^{-8}.$$

Видно, что $\text{ПС} = 7,3 \cdot 10^{-8} > \text{ПР} = 1,12 \cdot 10^{-12}$, следовательно осадок Ag_2CrO_4 будет выпадать.

? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

161. Напишите выражения произведения растворимости для сульфата бария, ортофосфата серебра, гидроксида сурьмы(III). Вычислите концентрацию ионов свинца и фторид-ионов в насыщенном растворе фторида свинца(II).

162. Вычислите произведение растворимости ортофосфата цинка, если в 100 мл насыщенного раствора содержится $5,9 \cdot 10^{-6}$ г этой соли.

163. Рассчитайте объем воды, необходимый для растворения 5 г сульфида висмута(III).

164. Вычислите растворимость карбоната магния в чистой воде и в растворе карбоната натрия с $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/л.

165. Рассчитайте, образуется ли осадок, если к 50 мл 0,02 н. раствора нитрата бария добавить 150 мл 0,02 М раствора фторида натрия.

166. Вычислите растворимость гидроксида алюминия (моль/л и г/л).

167. Растворимость карбоната серебра составляет $3,54 \cdot 10^{-2}$ г/л. Вычислите произведение растворимости карбоната серебра.

168. Запишите выражения произведения растворимости для сульфида меди(II), хлорида свинца(II), гидроксида хрома(III). Рассчитайте концентрацию ионов серебра и ортофосфат-ионов в насыщенном растворе ортофосфата никеля(II).

169. Вычислите, сколько граммов иодида свинца(II) содержится в 2 л его насыщенного раствора.

170. Рассчитайте объем воды, необходимый для растворения 1 г хромата серебра.

171. Вычислите, будет ли выпадать осадок при смешивании равных объемов 0,02 н. раствора нитрата свинца(II) и 0,004 М раствора сульфата калия.

172. Осадок хромата бария массой 5 г промыли 1 л воды. Вычислите потерю массы (%) BaCrO_4 , если промывная вода насыщается хроматом бария.

173. Вычислите, как изменится растворимость фторида стронция при добавлении к 500 мл его насыщенного раствора 2,1 г фторида натрия.

174. Определите, в каком объеме насыщенного раствора ортофосфата магния содержится 100 мг этой соли.

175. В $0,1 \text{ м}^3$ насыщенного раствора фторида магния содержится $4,69 \cdot 10^{-2}$ моль ионов F^- . Вычислите произведение растворимости фторида магния.

176. Напишите выражения произведения растворимости для карбоната серебра, бромида свинца(II), ортофосфата меди(II). Вычислите концентрацию ионов никеля и гидроксид-ионов в насыщенном растворе гидроксида никеля(II).

177. Вычислите растворимость ортофосфата бария (моль/л и г/л).

178. Произойдет ли осаждение гидроксида железа(II), если к 200 мл раствора хлорида железа(II) с концентрацией $C(\text{FeCl}_2) = 0,001$ моль/л добавить 100 мл раствора гидроксида натрия, содержащего 40 мг NaOH?

179. Осадок фторида кальция массой 10 г промыли 800 мл воды. Сколько граммов осадка осталось, если промывная вода насыщается фторидом кальция?

180. Рассчитайте, сколько граммов карбоната цинка содержится в 10 л его насыщенного раствора.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Обменное взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называется *гидролизом солей*.

Гидролизу подвергаются растворимые соли, образованные:

- слабой кислотой и сильным основанием;
- слабым основанием и сильной кислотой;
- слабым основанием и слабой кислотой.

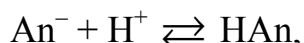
В водных растворах солей, образованных сильными основаниями и сильными кислотами, таких, как NaCl, K₂SO₄, Ba(NO₃)₂ и другие, происходит только распад соли на ионы, которые не образуют с ионами H⁺ и OH⁻ воды малодиссоциированных частиц, поэтому эти соли не подвергаются гидролизу и следовательно рН растворов имеет ту же величину, что и рН воды.

В гидролизе участвуют катионы слабого основания и анионы слабой кислоты, в большинстве случаев гидролиз – процесс обратимый, протекает ступенчато. Гидролиз приводит к изменению рН среды.

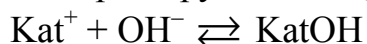
Сущность гидролиза можно понять на основании следующих представлений. Вода диссоциирует с образованием равных количеств ионов водорода и гидроксид-ионов:



поэтому реакция среды нейтральная. Однако если в воде присутствует ион, который частично связывает, например, ионы водорода с образованием слабого электролита:



то концентрация гидроксид-ионов, образующихся при диссоциации воды, будет превышать концентрацию ионов водорода. В результате среда приобретает щелочную реакцию. Понятно, что если с образованием слабого электролита реагирует катион, то из-за процесса



раствор приобретает кислую реакцию. В зависимости от того, какой ион вступает во взаимодействие с водой, различают случаи гидролиза по аниону, катиону или катиону и аниону.

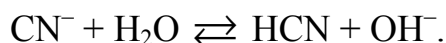
Уравнения реакций гидролиза составляют в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Ниже приводятся примеры гидролиза солей.

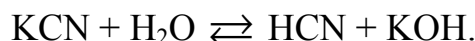
! **Пример 1.** Рассмотрим гидролиз раствора цианида калия. Соль KCN образована сильным основанием KOH и слабой кислотой HCN. В растворе соль диссоциирует:



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:

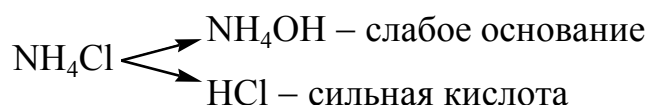


Учитывая, что в растворе присутствуют катионы калия (K^+), получаем уравнение гидролиза в молекулярной форме:

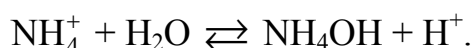


В растворе накапливаются ионы OH^- , следовательно реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$.

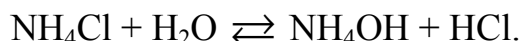
! **Пример 2.** Гидролиз раствора соли хлорида аммония:



Гидролизу подвергается катион слабого основания:

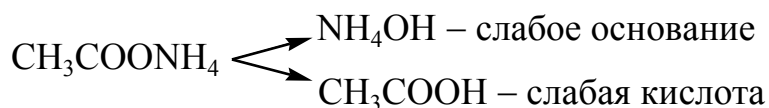


Поскольку в растворе присутствуют анионы Cl^- , уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид

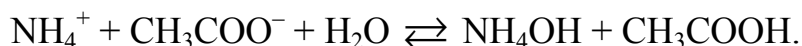


В растворе накапливаются ионы H^+ , следовательно реакция среды кислая, $\text{pH} < 7$.

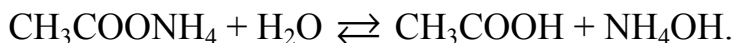
! **Пример 3.** Гидролиз раствора соли ацетата аммония:



Гидролизу подвергаются катионы слабого основания и анионы слабой кислоты:



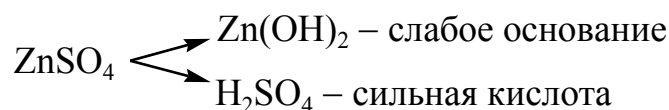
Уравнение гидролиза в молекулярной форме имеет вид



Образуется два слабых электролита, реакция среды будет близка к нейтральной, $\text{pH} \approx 7$. Точнее реакция раствора определяется относительной силой этих слабых электролитов. Если как электролит сильнее кислота, то реакция раствора слабокислая; если же сильнее основание (более редкий случай), то реакция раствора слабощелочная.



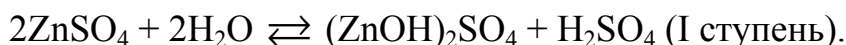
Пример 4. Гидролиз раствора сульфата цинка:



Гидролизу подвергается катион слабого основания:



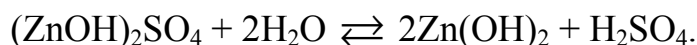
В данном случае катион многозарядный (2+), поэтому гидролиз протекает ступенчато, причем преимущественно гидролиз ZnSO_4 проходит по первой ступени, так как образуется наиболее устойчивая в водном растворе форма (ZnOH^+). Учитывая, что в растворе присутствуют анионы SO_4^{2-} , получаем уравнение гидролиза в молекулярной форме:



Вторая ступень гидролиза возможна, но она протекает незначительно, так как образуется более диссоциированная форма Zn(OH)_2 :

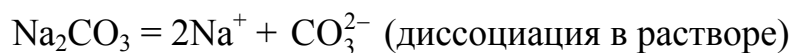
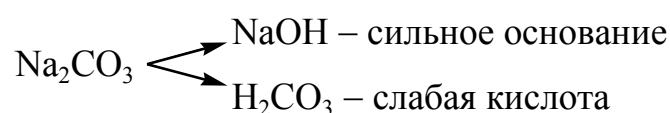


В молекулярной форме:

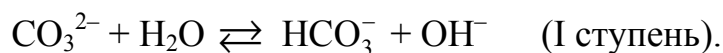


В растворе ZnSO_4 накапливаются ионы H^+ , следовательно реакция среды кислая, $\text{pH} < 7$.

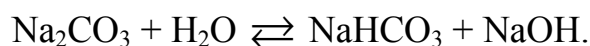
! **Пример 5.** Гидролиз раствора карбоната натрия:



Гидролизу подвергается многозарядный анион слабой кислоты:



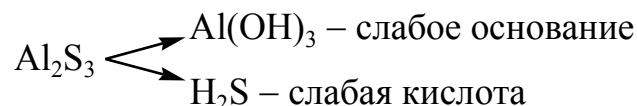
В молекулярной форме:



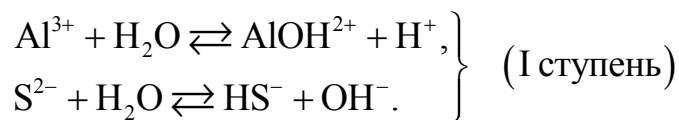
Вторая ступень протекает незначительно, поэтому можем ограничиться рассмотрением первой ступени гидролиза.

В растворе Na_2CO_3 накапливаются ионы OH^- , следовательно реакция среды щелочная, $\text{pH} > 7$.

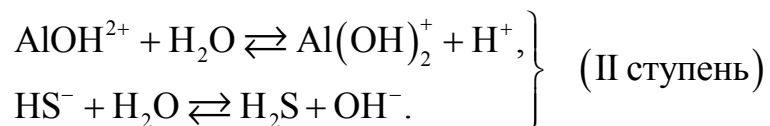
! **Пример 6.** Гидролиз раствора сульфида алюминия:



Гидролизу подвергаются катионы слабого основания и анионы слабой кислоты:



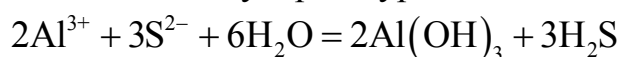
Образующиеся ионы H^+ и OH^- нейтрализуют друг друга, исчезновение этих ионов из сферы реакции в виде малодиссоциированной воды смещает оба равновесия вправо, что приводит к активизации следующей ступени гидролиза:



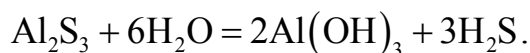
Из сказанного выше следует, что будет протекать и третья ступень гидролиза:



Суммарное ионно-молекулярное уравнение имеет вид



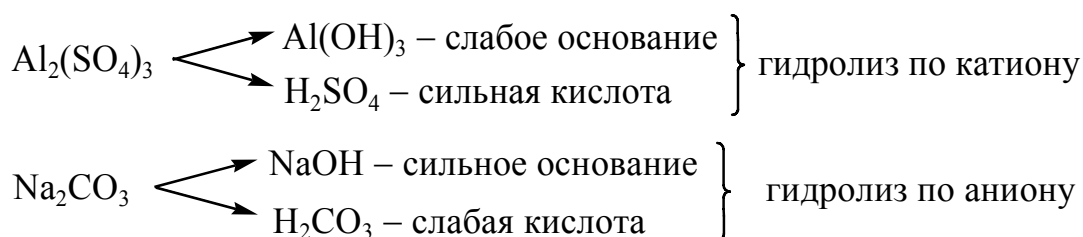
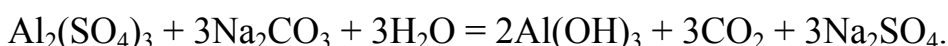
или в молекулярной форме:



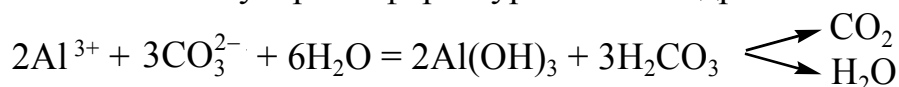
Сульфид алюминия в растворе полностью и необратимо гидролизуется с образованием нерастворимого гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ и слабой кислоты H_2S .

Совместный гидролиз двух солей. При сливании водных растворов двух солей, имеющих разную природу, т. е. одна образована слабой кислотой и сильным основанием, а другая – слабым основанием и сильной кислотой, происходит совместный гидролиз этих солей. У одной соли гидролиз идет по аниону, у другой – по катиону. Образующиеся ионы OH^- и H^+ нейтрализуют друг друга, и равновесие каждой из ступеней гидролиза смещается вправо, т. е. гидролиз усиливается и в некоторых случаях идет до конца.

Рассмотрим гидролиз раствора солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 :



В ионно-молекулярной форме уравнение гидролиза имеет вид



Продуктами совместного гидролиза солей могут быть нерастворимые основания (или NH_4OH), слабые кислоты и соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами.

Количественные характеристики гидролиза. Количественными характеристиками процессов гидролиза являются степень гидролиза (h) и константа гидролиза (K_{Γ}).

Степень гидролиза – отношение количества прогидролизованной соли к общему количеству соли в растворе:

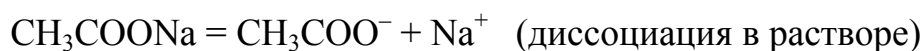
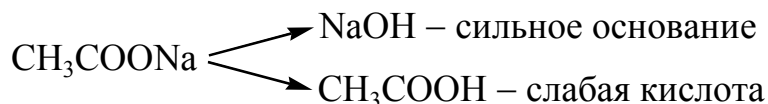
$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_0}.$$

Константа гидролиза – константа равновесия процесса гидролиза.

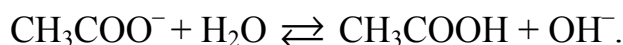
Выражение константы гидролиза в общем виде можно записать через ионное произведение воды и константу диссоциации образующегося слабого электролита:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{слабого электролита})}.$$

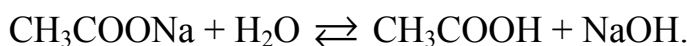
Рассмотрим гидролиз соли CH_3COONa :



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:



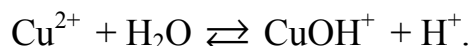
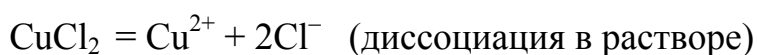
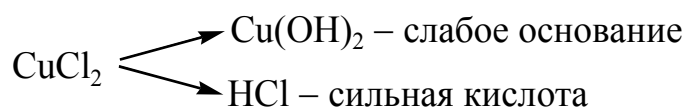
В молекулярной форме:



Выражение константы гидролиза имеет следующий вид:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Гидролиз соли CuCl_2 протекает по следующей схеме:

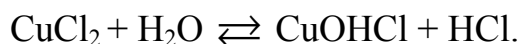


Гидролиз этой соли протекает преимущественно по I ступени и образующимся слабым электролитом является катион CuOH^+ .

Выражение константы гидролиза имеет следующий вид:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{CuOH}^+)} = \frac{K_w}{K_2(\text{Cu}(\text{OH})_2)}.$$

В молекулярной форме уравнение гидролиза имеет вид



Константу гидролиза соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, можно записать следующим образом:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{слабой кислоты})K(\text{слабого основания})}.$$

Степень гидролиза с константой гидролиза связана выражением:

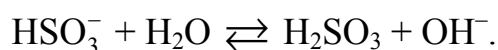
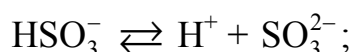
$$K_{\Gamma} = \frac{C_0 h^2}{1 - h}.$$

Для случая с малой степенью гидролиза ($h \ll 1$) получаем

$$K_{\Gamma} = C_0 h^2, \text{ или } h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}.$$

Важной характеристикой процессов гидролиза является рН среды. Растворы средних солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями, имеют щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$), растворы средних солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, – кислую ($\text{pH} < 7$). Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием, характер среды определяется электролитом, у которого константа диссоциации больше.

Некоторые сложности возникают при определении реакции раствора кислых солей (KHSO_3 , NaH_2PO_4 и др.). В этом случае конкурируют между собой два разных процесса: диссоциация кислого кислотного остатка и гидролиз по этому остатку. Первый процесс сопровождается накоплением в растворе ионов водорода, а второй – образованием избыточных гидроксид-ионов:



Если диссоциация протекает эффективнее, чем гидролиз, то концентрация ионов водорода будет выше и реакция раствора – кислая.

В некоторых случаях необходимо рассчитать рН раствора. Концентрацию ионов, накапливающихся в растворе (H^+ или OH^-), находят по формуле

$$C_{\text{иона}} = C_0 h.$$

Если $K_{\Gamma} < 10^{-5}$, то для дальнейшего расчета можно воспользоваться следующими формулами:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}, \text{ тогда } C_{\text{иона}} = C_0 \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}}, \text{ или } C_{\text{иона}} = \sqrt{K_{\Gamma} C_0}.$$

Зная C_{H^+} или C_{OH^-} , можно определить рН раствора.

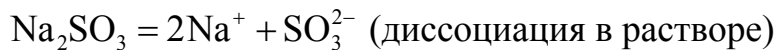
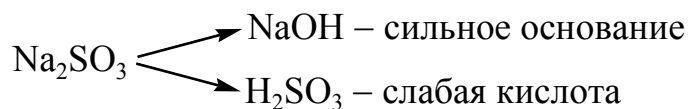
Если $K_{\Gamma} > 10^{-5}$, то степень гидролиза находят из выражения

$$K_{\Gamma} = \frac{C_0 h^2}{1-h}.$$

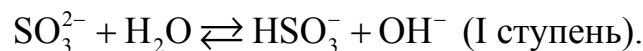


Пример 7. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,2 М раствора Na_2SO_3 .

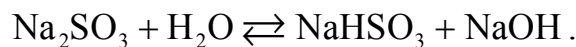
Решение. Рассмотрим гидролиз раствора Na_2SO_3 .



Гидролизу подвергается анион слабой кислоты:



В молекулярной форме:



Константу гидролиза рассчитываем используя формулу

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_W}{K_2(\text{H}_2\text{SO}_3)},$$

где K_W – величина постоянная, равная 10^{-14} .

Тогда

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{6,3 \cdot 10^{-8}} = 1,59 \cdot 10^{-7}.$$

Поскольку константа гидролиза невелика ($< 10^{-5}$), для расчета степени гидролиза воспользуемся следующей формулой:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,59 \cdot 10^{-7}}{0,2}} = 8,92 \cdot 10^{-4}.$$

Для определения рН раствора нужно вычислить равновесную концентрацию ионов OH^- в растворе, образующихся в результате гидролиза Na_2SO_3 :

$$C_{\text{OH}^-} = C_0 h \text{ или } C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\Gamma} C_0};$$

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{1,59 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

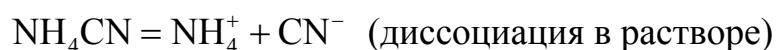
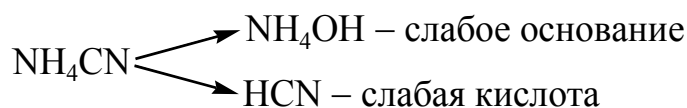
Тогда

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg(1,78 \cdot 10^{-4}) = -\lg(1,78) - \lg(10^{-4}) = \\ &= -0,25 + 4 = 3,75; \end{aligned}$$

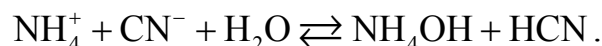
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,75 = 10,25.$$

! **Пример 8.** Рассчитайте константу гидролиза цианида аммония.

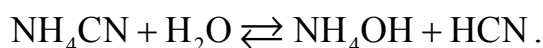
Решение. Рассмотрим гидролиз раствора NH_4CN :



Гидролизу подвергается катион слабого основания и анион слабой кислоты. Цианид аммония гидролизуется практически полностью:



В молекулярной форме:



Константу гидролиза находим по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{NH}_4\text{OH})K(\text{HCN})} = \frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 6,17 \cdot 10^{-10}} = 0,91.$$

Факторы, влияющие на глубину протекания гидролиза.

Глубина протекания гидролиза определяется константой гидролиза K_{Γ} , степенью гидролиза h и зависит от следующих факторов:

1) *природа соли* – чем слабее электролит, образующий соль (чем меньше K (кислоты) или K (основания)), тем сильнее идет гидролиз соли. Этот вывод следует из выражения константы гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K(\text{слабого электролита})};$$

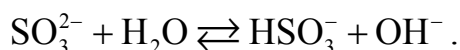
2) *температура* – повышение температуры способствует усилению гидролиза, так как, во-первых, гидролиз – процесс эндотермический, и, во-вторых, усиливается диссоциация воды;

3) *концентрация соли* – при разбавлении раствора, т. е. уменьшении концентрации соли в растворе, степень гидролиза увеличивается, это следует из следующего выражения:

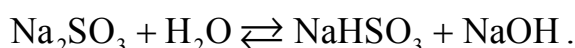
$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0}};$$

4) *введение в раствор ионов H^+ или OH^-* – введение ионов, одноименных тем, которые присутствуют в растворе, приводит к смещению равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье влево, т. е. к подавлению гидролиза. Если в раствор вводить ионы, противоположные образующимся, то гидролиз усилится, так как из сферы реакции выводятся продукты гидролиза за счет образования слабого электролита (H_2O).

Рассмотрим влияние указанных факторов на глубину протекания гидролиза раствора соли сульфита натрия. Гидролиз Na_2SO_3 идет по аниону и преимущественно по I ступени:



В молекулярной форме:



Чтобы усилить гидролиз этой соли, следует:

- повысить температуру;
- разбавить раствор;
- подкислить раствор, т. е. ввести катионы водорода H^+ , противоположные ионам OH^- , которые накапливаются при гидролизе раствора Na_2SO_3 .

Чтобы подавить гидролиз Na_2SO_3 , следует:

- а) охладить раствор;
- б) увеличить концентрацию соли в растворе;
- в) подщелочить раствор, т. е. ввести ионы OH^- , одноименные образующимся при гидролизе.

? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

181. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: ацетат бария, сульфат никеля(II), перхлорат калия, карбонат аммония, ортофосфат натрия? Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме, укажите реакцию среды.

182. Укажите, какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: нитрат бария, хлорид хрома(III), цианид кальция, сульфит аммония, сульфат алюминия. Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме, укажите реакцию среды.

183. В растворе каких солей лакмус приобретает красную окраску: сульфат алюминия, ортофосфат цезия, сульфид бария, нитрат железа(III)? Ответ подтвердите молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

184. Запишите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов хлорида аммония и силиката калия, нитрата алюминия и карбоната натрия.

185. Какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: сульфат кобальта(II), бромид железа(III), иодид кальция, сульфид магния, гипохлорит натрия? Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме, укажите реакцию среды.

186. Отметьте, какие из перечисленных солей подвергаются гидролизу в водных растворах: нитрат хрома(III), сульфид аммония, сульфат натрия, силикат калия, сульфат железа(II). Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме, укажите реакцию среды.

187. Приведите в ионно-молекулярной и молекулярной формах уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов хлорида олова(II) и сульфита калия, сульфата алюминия и сульфида натрия.

188. Напишите в ионно-молекулярной и молекулярной форме уравнения процессов, происходящих при сливании водных растворов бромида хрома(III) и карбоната калия, сульфата меди(II) и ацетата натрия.

189. В каком из растворов солей FeCl_2 или FeCl_3 одинаковой концентрации при одинаковых условиях гидролиз будет протекать

глубже? Ответ обоснуйте, не прибегая к расчетам. Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме, укажите реакцию среды.

190. Какие из приведенных пар солей в водных растворах усиливают гидролиз друг друга: а) сульфат хрома(III) и сульфид калия; б) нитрат алюминия и хлорид цинка; в) иодид кобальта(II) и фторид натрия? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения соответствующих процессов.

191. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,02 М раствора сульфата железа(II).

192. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,1 н. раствора нитрита кальция.

193. Определите константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,6 н. раствора ортоарсената калия.

194. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,6 н. раствора сульфата алюминия.

195. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза 0,2 М раствора дигидрофосфата натрия.

196. Вычислите константу гидролиза, степень гидролиза и рН 0,2 н. раствора нитрата бериллия.

197. Для какой из солей нитрата цинка или нитрата магния при равной концентрации раствора степень гидролиза выше? Ответ мотивируйте.

198. В каком из растворов солей Na_2S , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 одинаковой концентрации рН будет больше? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения протекающих процессов.

199. Укажите, в какую сторону сместится равновесие процесса гидролиза солей иодида цинка, селенита натрия, сульфата магния при: а) добавлении к раствору щелочи; б) охлаждении раствора. Запишите для этих солей уравнения гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной форме.

200. В какую сторону сместится равновесие процесса гидролиза солей: селенида натрия, нитрата кобальта(II), ортофосфата цезия при: а) добавлении к раствору сильной кислоты; б) разбавлении раствора?

ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Классификацию химических реакций можно проводить по разным признакам. По числу и составу исходных веществ и продуктов реакции различают:

- реакции присоединения $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$;
- реакции разложения $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{t} 2\text{CuO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$;
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$;
- реакции обмена $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3$;
- реакции замещения $2\text{AgNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Также все реакции можно разделить на два типа: реакции без изменения степени окисления и реакции с изменением степени окисления.

Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом является электронейтральной.

Для определения степени окисления элемента следует учитывать следующие положения.

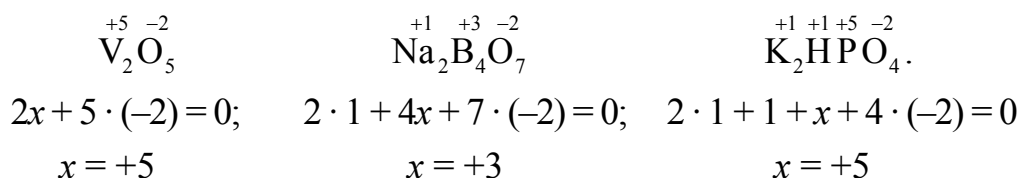
1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю ($\overset{0}{\text{Na}}$; $\overset{0}{\text{H}_2}$).

2. Постоянную степень окисления имеют атомы металлов IA группы (+1), атомы металлов IIA группы (+2), алюминия (+3), водорода (+1) (кроме гидридов NaH , CaH_2 и других, где степень окисления водорода –1), кислорода (–2) (за исключением $\overset{-1}{\text{F}}_2\overset{+2}{\text{O}}$ и пероксидов, в которых степень окисления кислорода –1), фтора (–1).

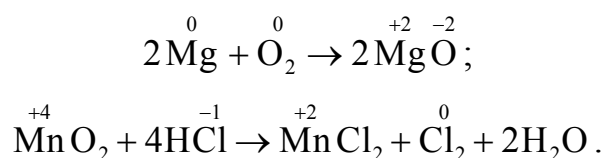
3. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.

4. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.

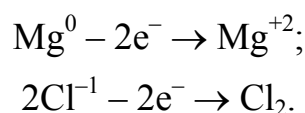
Степень окисления одного из элементов в соединении вычисляется через известные степени окисления других элементов. Например:



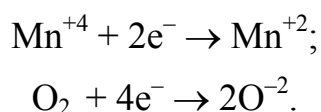
Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений, называются **окислительно-восстановительными** (ОВР):



Восстановителями называют вещества (атомы, молекулы, ионы), отдающие электроны. Степень окисления атома-восстановителя *повышается*:



Окислителями называют вещества (атомы, молекулы, ионы), принимающие электроны. Степень окисления атома-окислителя *понижается*:



В приведенных реакциях O_2 и MnO_2 – окислители, восстанавливаются; Mg и HCl – восстановители, окисляются.

При протекании ОВР атомы в высшей степени окисления являются только окислителями, в низшей – только восстановителями. Атомы в промежуточной степени окисления в зависимости от типа реакции и условий ее протекания могут быть окислителями или восстановителями, т. е. проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Например:

H_2SO_4 – проявляет только окислительные свойства, является окислителем (степень окисления серы +6 – высшая);

H_2SO_3 – проявляет окислительно-восстановительную двойственность, является и окислителем, и восстановителем (степень окисления серы +4 – промежуточная);

H_2S – проявляет только восстановительные свойства, является восстановителем (степень окисления серы (-2) – низшая).

На протекание ОВР могут оказывать воздействие следующие факторы:

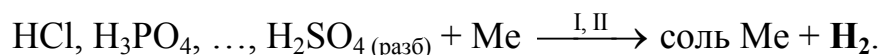
- концентрация окислителя;
- природа окислителя и восстановителя;
- температура;
- характер среды (кислая, нейтральная или щелочная).

Особый интерес представляют реакции с участием растворов кислот и металлов и неметаллов. Обычно различают кислоты, из которых при взаимодействии с металлами выделяется водород, и кислоты-исключения ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ и $\text{HNO}_{3(\text{разб})}$), из которых водород не выделяется. Металлы по отношению к кислотам делят на активные, средней активности и неактивные в зависимости от расположения их в ряду напряжений:



Особенности взаимодействия металлов и неметаллов с кислотами могут быть представлены в виде схем.

Взаимодействие кислот (кроме кислот-исключений) с металлами можно представить следующим образом:

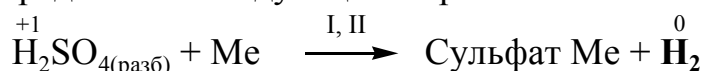


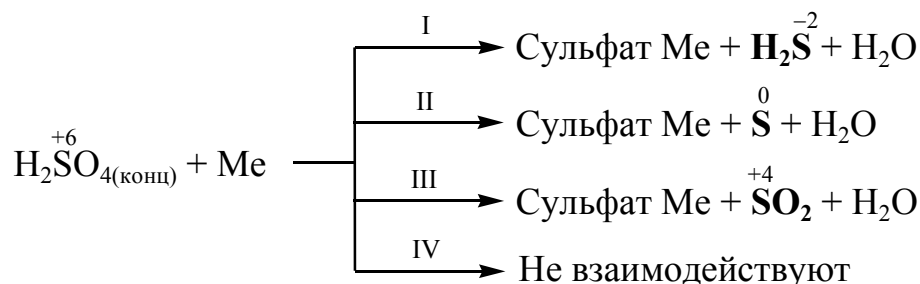
Эти кислоты с неактивными металлами не взаимодействуют.

Окислительные свойства серной кислоты. В зависимости от концентрации серная кислота ведет себя различным образом. В *разбавленных* растворах окислительные свойства серной кислоты проявляются только по отношению к металлам, находящимся в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода. При этом выделяется водород и образуется соль.

В *концентрированных* растворах серной кислоты окислительные свойства проявляет сера в степени окисления +6. Продукты восстановления серной кислоты определяются активностью взаимодействующих с ней металлов, согласно ряду напряжений.

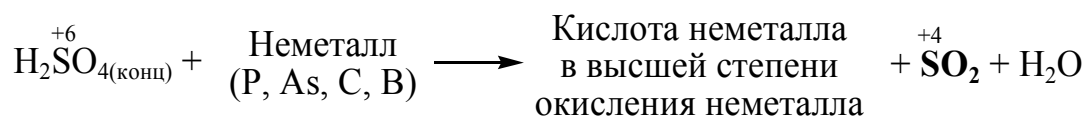
Схемы процессов взаимодействия серной кислоты с металлами можно представить следующим образом:





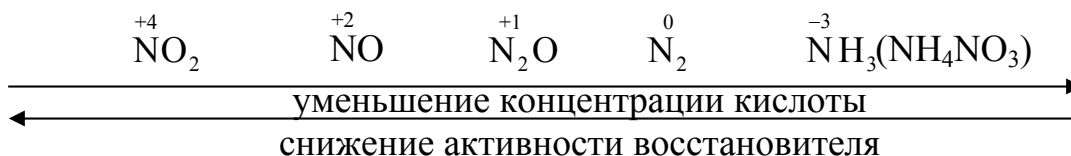
Исключением из приведенной схемы являются **Al, Cr, Fe**, которые не реагируют без нагревания с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$ ввиду пассивации.

Некоторые *неметаллы* взаимодействуют с концентрированной серной кислотой, при этом они восстанавливают ее до SO_2 :

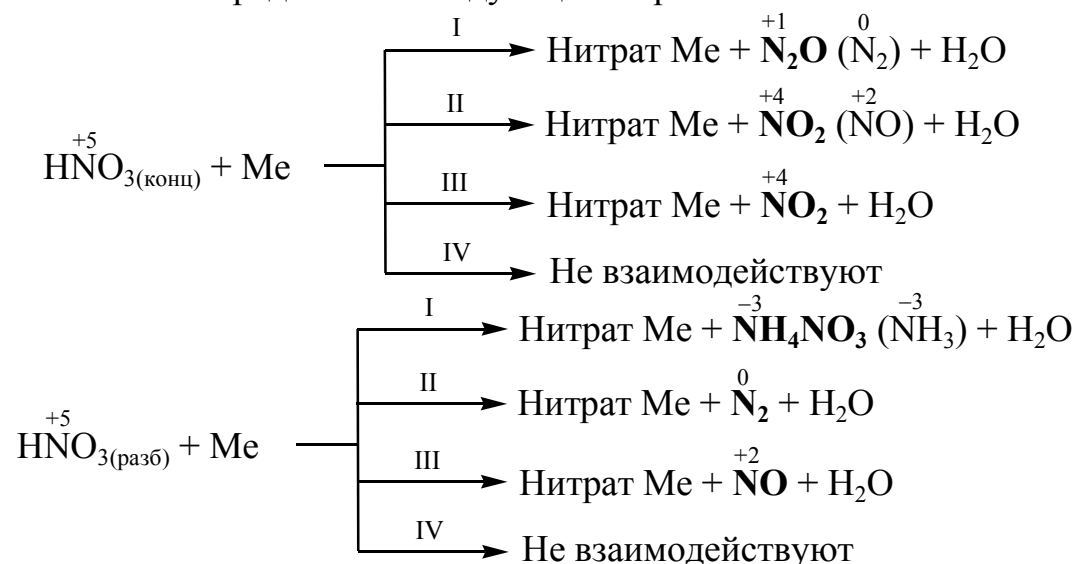


P окисляется до H_3PO_4 ; As – до H_3AsO_4 ; C – до H_2CO_3 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$); B – до H_3BO_3 .

Окислительные свойства азотной кислоты. Окислителем в молекуле азотной кислоты является ион NO_3^- (N^{+5}), который в зависимости от концентрации HNO_3 и активности восстановителя (например, металла) принимает от 1 до 8 электронов, образуя:

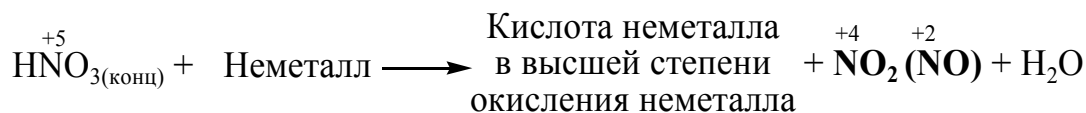


Схемы процессов взаимодействия азотной кислоты с металлами можно представить следующим образом:



Так же, как и для концентрированной серной кислоты, **Al, Cr, Fe** не реагируют без нагревания с HNO_3 (конц) ввиду пассивации.

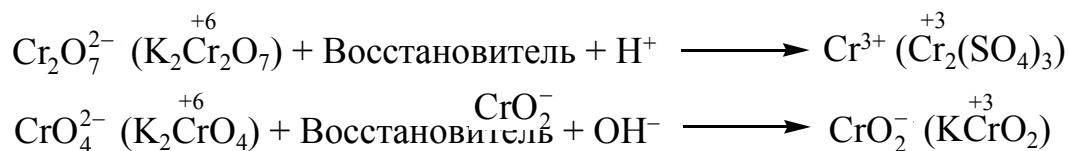
Неметаллы восстанавливают концентрированную азотную кислоту до NO_2 или NO , при этом сами окисляются, как правило, до своей кислоты в высшей степени окисления:



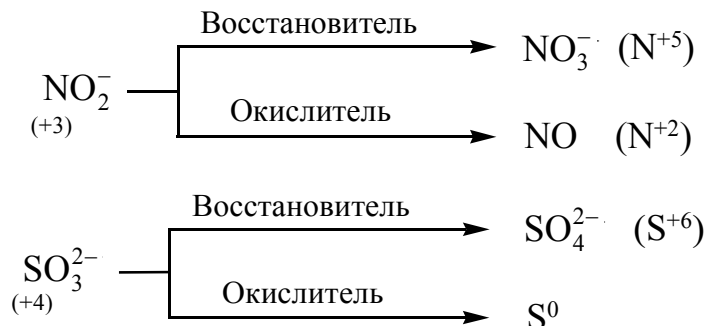
Окислительные свойства перманганата калия. При взаимодействии KMnO_4 с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от кислотности среды в соответствии со следующей схемой:

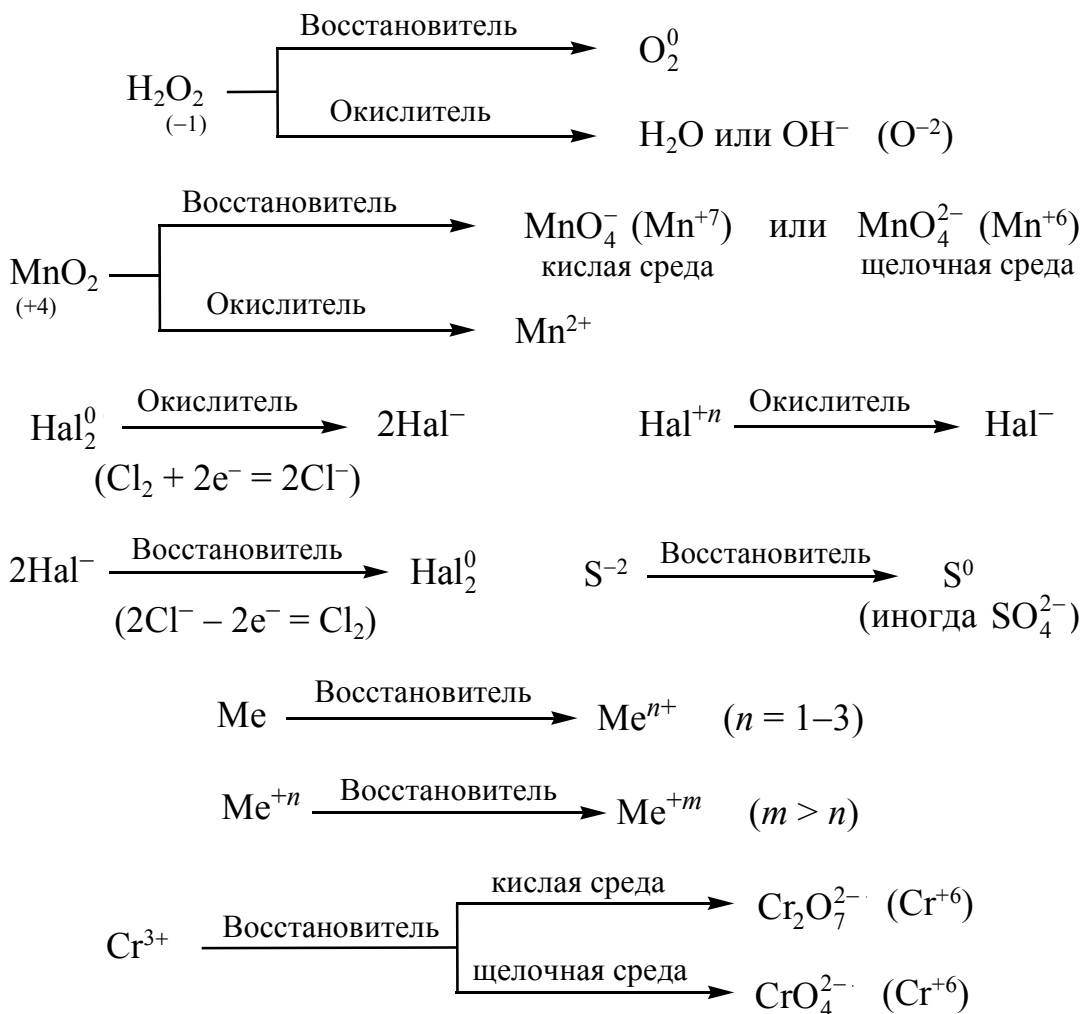


Окислительные свойства дихромата и хромата калия. При восстановлении $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 степень окисления хрома понижается с +6 до +3 в соответствии с представленными ниже схемами:



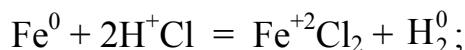
Схемы окислительно-восстановительных превращений некоторых ионов и молекул.



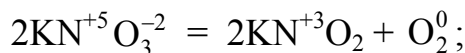


Различают следующие **типы окислительно-восстановительных реакций**:

1) **межмолекулярные** – окислитель и восстановитель представляют собой разные вещества, таких реакций подавляющее большинство, например:



2) **внутримолекулярные** – окислитель и восстановитель находятся в составе одного и того же вещества, но это разные элементы:



3) **реакции диспропорционирования** – окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, находящийся в промежуточной степени окисления:



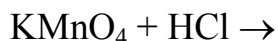
Как уже указывалось ранее (раздел 1), эквивалентом вещества в окислительно-восстановительной реакции называется такое его количество, которое равноценно одному электрону. В соответствии с этим молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя) равна его молярной массе, деленной на число электронов (z), которое присоединяет (отдает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции:

$$M\left(\frac{1}{z}A\right) = \frac{M(A)}{z}.$$

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, то и его молярная масса эквивалента может иметь различные значения.

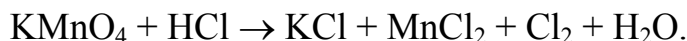
Электронный баланс – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами, изменяющими свою степень окисления. Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, полученных окислителем.

Рассмотрим метод электронного баланса на примере реакции

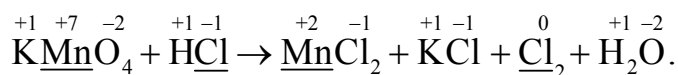


Уравнение составляется в несколько стадий.

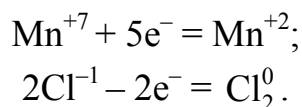
1. Записывают схему реакции:



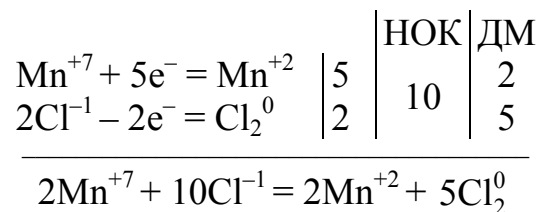
2. Указывают степени окисления над символами элементов:



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления, и определяют число электронов, приобретаемых окислителем и отдаваемых восстановителем:



4. Уравнивают число приобретаемых и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:



где НОК – наименьшее общее кратное; ДМ – дополнительные множители.

5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции:



Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) – метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между реальными частицами в растворе с учетом характера среды.

Для уравнивания кислорода в ионно-молекулярных полуреакциях используют молекулы H_2O , катионы H^+ в кислой среде, гидроксид-ионы OH^- в щелочной среде.

Правило кислой среды: в ту часть полуреакции, в которой не хватает кислорода, на каждый недостающий кислород добавляется по одной молекуле H_2O , а в противоположную часть – необходимое для уравнивания водорода число катионов H^+ .

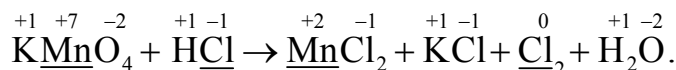
Правило щелочной среды: в ту часть полуреакции, в которой не хватает кислорода, на каждый недостающий кислород добавляется по два гидроксид-иона OH^- , а в противоположную часть – необходимое для уравнивания водорода число молекул H_2O .

В **нейтральной среде** в зависимости от продуктов реакции используется или правило кислой среды, или правило щелочной среды.

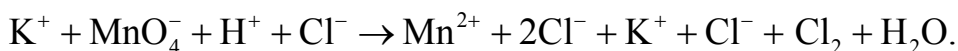
Рассмотрим пример расстановки коэффициентов этим методом для реакции



1. Записывают схему реакции с указанием степеней окисления элементов и выделяют элементы, которые изменили свои степени окисления:



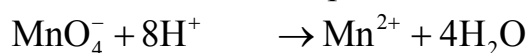
2. Приводят эту схему в ионно-молекулярной форме, чтобы определить реальные частицы, существующие в растворе:



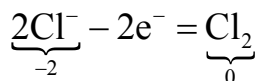
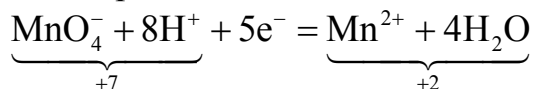
3. Выделяют частицы, в состав которых входят элементы, изменяющие свои степени окисления:



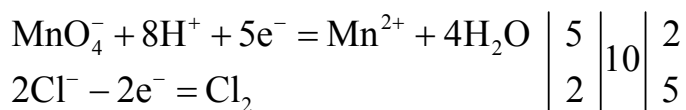
4. Чтобы получить полуреакции, следует соблюдать баланс по числу атомов каждого элемента. Поскольку в данном примере среда кислая, для уравнивания полуреакций пользуются правилом кислой среды. В первой полуреакции в правой части не хватает четыре атома кислорода, следовательно, в эту часть записывают четыре молекулы воды. Для баланса по водороду в левую часть добавляют восемь катионов водорода. Во второй полуреакции уравнивают только число атомов хлора:



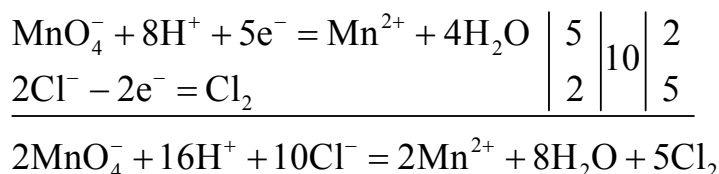
5. Определяют суммарные заряды в левых и правых частях полуреакций и добавлением или вычитанием электронов уравнивают полуреакции по зарядам:



6. Устанавливают дополнительные множители для окислителя и восстановителя на основании того, что число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем:



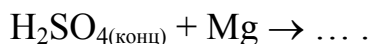
7. Первую полуреакцию умножают на 2, вторую – на 5 и складывают правые и левые части полуреакций, в результате чего получают суммарное ионно-молекулярное уравнение реакции:



8. Записывают окончательное уравнение в молекулярной форме:

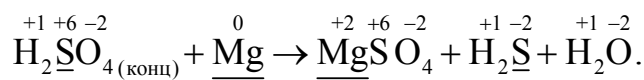


! **Пример 1.** Запишите уравнение реакции следующего процесса:

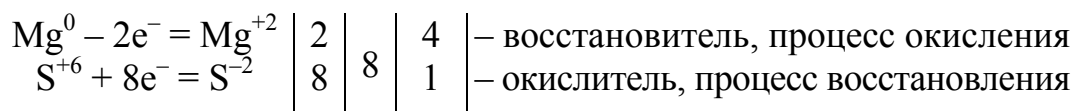


Уравняйте электронным и ионно-электронным способом.

Решение. Поскольку магний относится к активным металлам, то концентрированная серная кислота будет восстанавливаться до H_2S :



Электронный баланс:

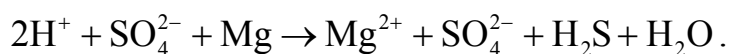


Окончательное уравнение:

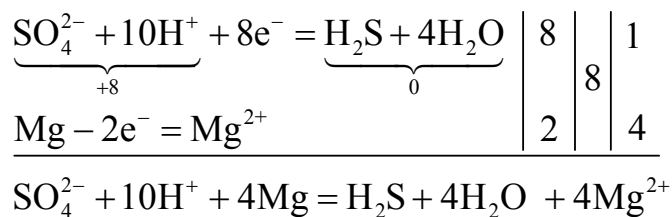


Метод полуреакций.

Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записываем полуреакции в соответствии с правилом кислой среды и электронным балансом:

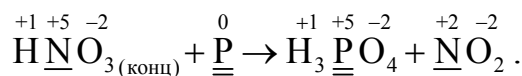


В молекулярной форме:

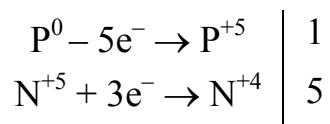


! **Пример 2.** Запишите уравнение реакции взаимодействия концентрированной азотной кислоты с фосфором и уравняйте электронным и ионно-электронным способом. Вычислите молярную массу эквивалента окислителя.

Решение. Фосфор (неметалл) восстанавливает $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$ до NO_2 , а сам окисляется до кислоты в максимальной степени окисления (H_3PO_4):



Электронный баланс:

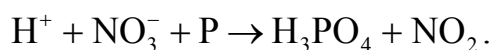


Окончательное уравнение:

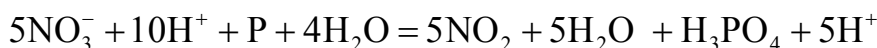
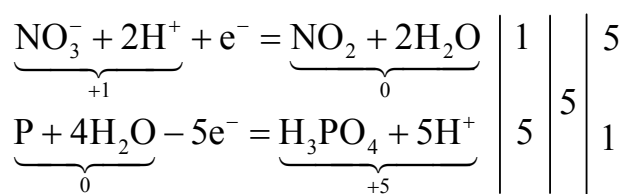


Метод полуреакций.

Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записываем полуреакции, как описано выше:



Приводим подобные и получаем сокращенное уравнение:



Окончательное уравнение в молекулярной форме имеет вид



Молярную массу эквивалента окислителя (HNO_3) рассчитываем по формуле

$$M\left(\frac{1}{z}\text{HNO}_3\right) = \frac{M(\text{HNO}_3)}{\text{число электронов}} = \frac{63}{3} = 21 \text{ г/моль}.$$

❗ Пример 3. Запишите уравнение реакции взаимодействия перманганата калия с нитритом натрия в присутствии гидроксида калия. Уравняйте ионно-электронным способом, укажите окислитель и восстановитель. Каковы внешние признаки протекающей реакции?

Решение. Окислителем является KMnO_4 , поскольку имеет в своем составе атом Mn^{+7} , находящийся в максимальной степени окисления. NaNO_2 – восстановитель, так как у атома азота промежуточная степень окисления +3. KOH является средой. В щелочной среде ион MnO_4^- (Mn^{+7}) восстанавливается до MnO_4^{2-} (Mn^{+6}). Анион NO_2^- (N^{+3}) будет окисляться до NO_3^- (N^{+5}). Схема реакции имеет вид

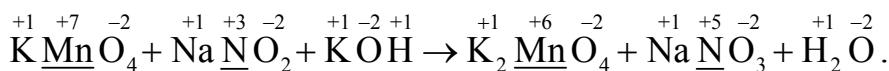
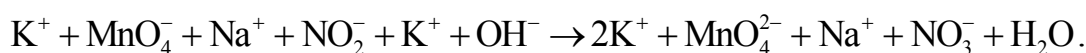
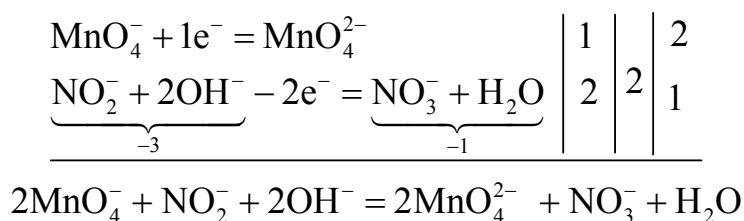


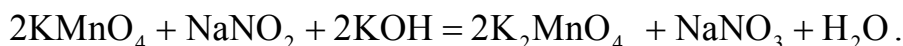
Схема реакции в ионно-молекулярной форме:



Записываем полуреакции, используя правило щелочной среды:



Окончательное уравнение в молекулярной форме имеет вид



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в изумрудно-зеленый раствор K_2MnO_4 .

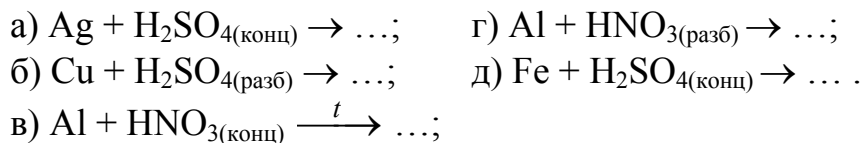
? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

201. Какие свойства (окислительные, восстановительные) проявляют $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ в ОВР? Приведите примеры реакций взаимодействия соответствующих веществ, составьте уравнения электронного баланса.

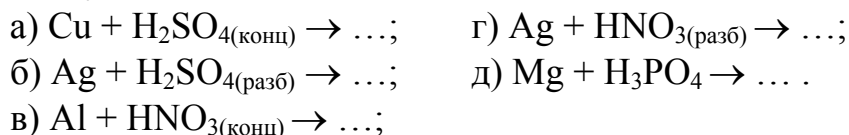
202. Какие свойства (окислительные, восстановительные) проявляют FeO_4^{2-} , Fe , Fe^{2+} в ОВР? Приведите примеры реакций взаимодействия соответствующих веществ, составьте уравнения электронного баланса.

203. Укажите степени окисления элементов в приведенных веществах: I_2 , N_2H_4 , HNO_3 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NH_4Cl , SO_2 . Определите, какие из них проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Приведите примеры соответствующих реакций, составьте уравнения электронного баланса.

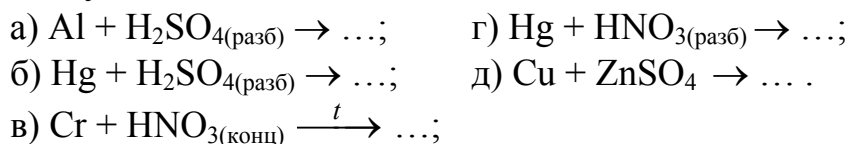
204. Какие из приведенных реакций не протекают и почему? Остальные реакции закончите, составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель:



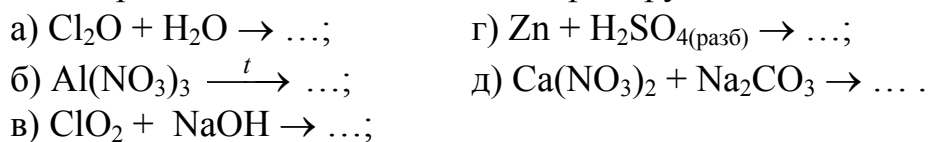
205. Какие из приведенных реакций не протекают и почему? Остальные реакции закончите, составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель:



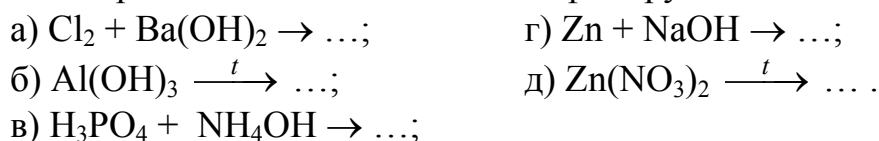
206. Какие из приведенных реакций не протекают и почему? Остальные реакции закончите, составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель:



207. Какие из перечисленных реакций относятся к окислительно-восстановительным? Для них составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель и тип ОВР, остальные реакции закончите и классифицируйте:

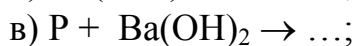


208. Какие из перечисленных реакций относятся к окислительно-восстановительным? Для них составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель и тип ОВР, остальные реакции закончите и классифицируйте:

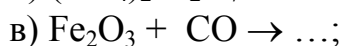


209. Какие из перечисленных реакций относятся к окислительно-восстановительным? Для них составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель и тип ОВР, остальные реакции закончите и классифицируйте:

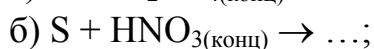
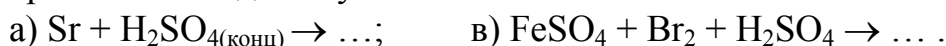




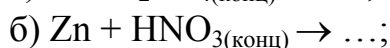
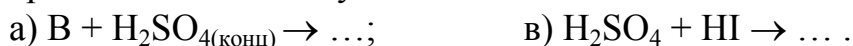
210. Какие из перечисленных реакций относятся к окислительно-восстановительным? Для них составьте уравнения электронного баланса, укажите окислитель, восстановитель и тип ОВР, остальные реакции закончите и классифицируйте:



211. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



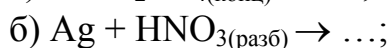
212. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



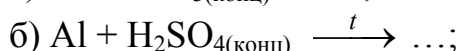
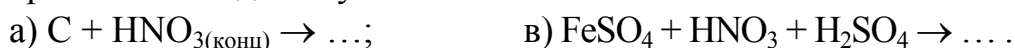
213. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



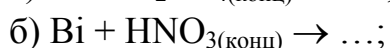
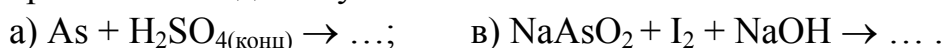
214. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



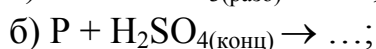
215. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



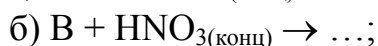
216. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



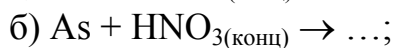
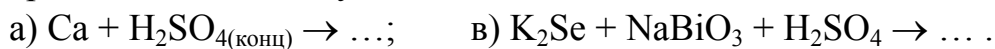
217. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



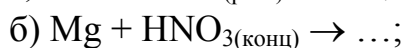
218. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



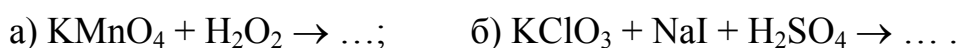
219. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



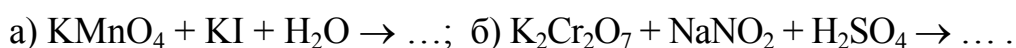
220. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их электронным методом и укажите окислитель и восстановитель:



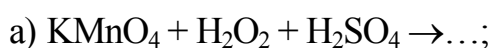
221. Закончите нижеприведенные реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов окислителей:



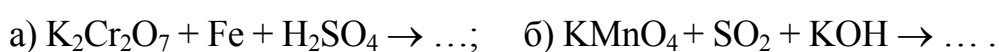
222. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов восстановителей:



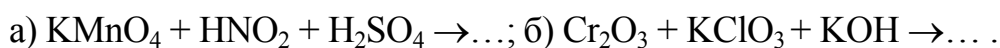
223. Закончите нижеприведенные реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов окислителей:



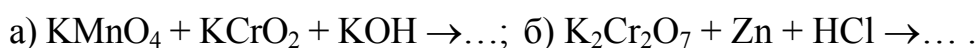
224. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов восстановителей:



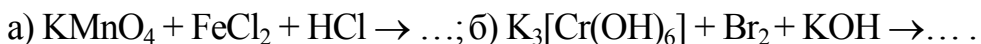
225. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов окислителей:



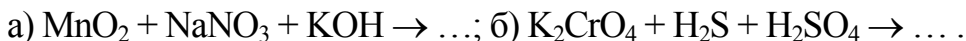
226. Закончите нижеприведенные реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов окислителей:



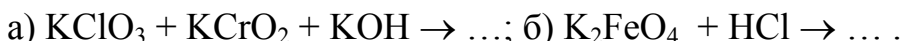
227. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов восстановителей:



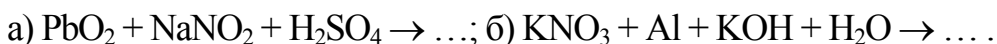
228. Закончите нижеприведенные реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов окислителей:



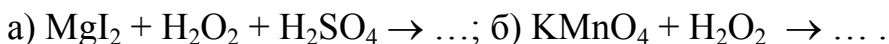
229. Закончите нижеприведенные реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов окислителей:



230. Закончите нижеприведенные реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Определите молярные массы эквивалентов окислителей:



231. Закончите приведенные ниже реакции, уравняйте их ионно-электронным методом. Какую роль играет в каждом случае пероксид водорода? Определите молярные массы эквивалентов восстановителей:



232. Рассчитайте молярную массу эквивалента гидроксида кобальта(II) в реакциях взаимодействия с: а) азотной кислотой; б) гипохлоритом натрия в щелочной среде. Запишите уравнения реакций, для ОВР составьте ионно-электронный баланс.

233. На титрование подкисленного серной кислотой раствора, полученного при растворении 5,56 г кристаллогидрата сульфата железа(II), пошло 100 мл 0,2 н. раствора перманганата калия. Напишите уравнение реакции, составьте ионно-электронный баланс и установите формулу кристаллогидрата.

234. На окисление 560 мл газообразного сероводорода (н. у.) в сернокислом растворе пошло 50 мл раствора дихромата калия. Напишите уравнение реакции, составьте ионно-электронный баланс и определите молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

235. Определите молярную концентрацию эквивалента 0,2 М раствора сульфита натрия: а) если он является восстановителем и окисляется при этом до сульфата в щелочной среде; б) если он является окислителем и восстанавливается при этом до серы в кислой среде. Приведите соответствующие полуреакции.

236. Сколько граммов нитрита калия можно окислить в кислой, щелочной и нейтральной среде 100 мл 0,5 н. раствора перманганата калия? Приведите уравнения соответствующих реакций, составьте ионно-электронный баланс.

237. Каким объемом 0,2 н. раствора дихромата калия можно заменить 50 мл 0,2 н. раствора перманганата калия в реакции с иодидом натрия в кислой среде? Вычислите массу выделившегося иода. Напишите уравнения реакций, составьте ионно-электронный баланс.

238. Какой объем газа выделится (н. у.) при взаимодействии пероксида водорода с 80 мл 1 н. раствора KMnO_4 в нейтральной среде? Напишите уравнение реакции, составьте ионно-электронный баланс.

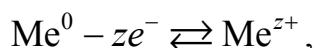
239. Рассчитайте объем 2 н. раствора азотной кислоты, необходимый для перевода в раствор 4 г меди. Какой объем газа выделится (н. у.) при этом? Напишите уравнение реакции, составьте ионно-электронный баланс.

240. Для восстановления 60 мл 0,05 н. раствора перманганата калия в щелочной среде оказалось достаточным пропустить через раствор 12,8 л газа (0°C и 101,3 кПа), содержащего SO_2 . Вычислите массовую долю оксида серы (IV) в газе. Напишите уравнение реакции, составьте ионно-электронный баланс.

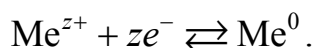
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Для сравнения окислительно-восстановительных свойств веществ в водных растворах используют стандартные электродные потенциалы. Абсолютное значение электродного потенциала экспериментально определить невозможно. Можно измерить только разность потенциалов между двумя электродами, одним из которых является электрод сравнения.

Простейший *электрод* представляет собой пластинку некоторого металла, погруженного в водный раствор его соли. В такой системе принципиально возможно протекание двух противоположных электрохимических процессов: атомы металла могут окисляться и переходить в раствор:



катионы могут восстанавливаться и осаждаться в виде атомов из раствора соли на металл:



Положительные ионы находятся в растворе, электроны – на металле. На границе раздела фаз *металл – водный раствор электролита* возникает *электродный потенциал*, причиной появления которого является образование *двойного электрического слоя*.

В качестве электрода сравнения принят *стандартный водородный электрод*, состоящий из инертного металла (платины), погруженного в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода 1 моль/л, при парциальном давлении водорода 1 атм и температуре 298 К, потенциал которого условно принимается за нуль.

Электродные потенциалы металлов, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду при стандартных условиях (концентрация ионов металла 1 моль/л, температура 298 К, давление 1 атм), называются *стандартными электродными потенциалами*.

Значения стандартных электродных потенциалов для полуреакций относительно стандартного водородного электрода приводятся в справочных таблицах.

Располагая металлы в ряд по мере увеличения их стандартных электродных потенциалов, получают *электрохимический ряд напряжений металлов*.

Ряд напряжений характеризует следующие химические свойства металлов:

– чем меньше значение стандартного электродного потенциала (чем левее расположен металл в ряду напряжений), тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе;

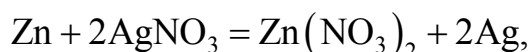
– каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее его (кроме щелочных и щелочно-земельных металлов);

– металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот (кроме азотной кислоты).

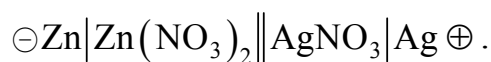
Устройство, в котором получают электрический ток за счет окислительно-восстановительной реакции, называется *гальваническим элементом*. Простейший гальванический элемент состоит из двух электродов, соединенных металлическим проводником. Электрод, на котором *происходит процесс восстановления*, называется *катодом*, а электрод, на котором *происходит процесс окисления*, – *анодом*. Электроны во внешней цепи будут двигаться от анода к катоду. Поэтому в гальваническом элементе анод имеет отрицательный знак «–», а катод – положительный «+». Разность электродных потенциалов катода E_k и анода E_a называется *электродвижущей силой (ЭДС)* гальванического элемента:

$$\Delta E = E_k - E_a. \quad (1)$$

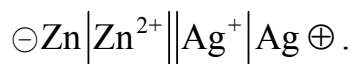
При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором электролита изображается вертикальной чертой, а граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Например, *схема гальванического элемента*, в основе работы которого лежит реакция



изображается следующим образом:



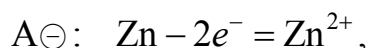
Эта же схема может быть изображена в ионной форме:



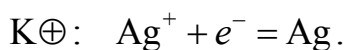
Знаки «-» и «+» электродов и, соответственно, анод и катод находим из сравнения стандартных электродных потенциалов:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В} < E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,80 \text{ В} .$$

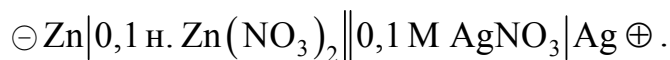
Стандартный потенциал цинка меньше, чем серебра, поэтому цинковый электрод будет иметь знак «-» и будет анодом, на котором протекает полуреакция окисления металлического цинка:



а серебряный электрод будет иметь знак «+» и будет катодом, на котором протекает полуреакция восстановления ионов серебра:



Иногда на схеме указывают концентрацию электролитов в растворе:



Для реакции

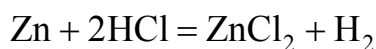
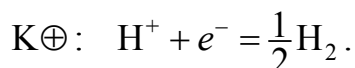


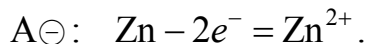
схема гальванического элемента будет иметь следующий вид:



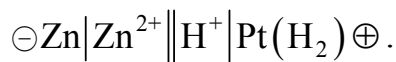
где Pt(H₂) обозначает водородный электрод, состоящий из инертного металла Pt, выполняющего здесь роль катода, на котором протекает полуреакция восстановления катионов водорода:



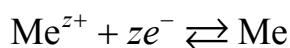
На аноде протекает полуреакция окисления цинка:



Эта же схема элемента в ионной форме будет иметь вид



Величина электродного потенциала зависит от природы электрода, концентрации электролита и температуры. Эта зависимость выражается *уравнением Нернста*, которое для простых полуреакций



имеет вид

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Me}^{z+}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$ – электродный потенциал полуреакции, В; $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ}$ – стандартный электродный потенциал полуреакции, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль; $C_{\text{Me}^{z+}}$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

При стандартной температуре 298 К после подстановки в уравнение (2) постоянных и после перехода от натурального логарифма к десятичному уравнение Нернста принимает следующий вид:

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg C_{\text{Me}^{z+}}. \quad (3)$$

Понятие электродного потенциала применимо также к любой сопряженной системе *окисленная форма | восстановленная форма*. Его называют окислительно-восстановительным потенциалом. Окислительно-восстановительный потенциал, измеренный при стандартных условиях, называется **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом**.

Для определения термодинамической возможности протекания реакций и для установления направления протекания обратимых реакций служит энергия Гиббса. **Энергия Гиббса окислительно-восстановительной реакции** может быть выражена как работа электрического тока, совершаемая в гальваническом элементе, и может быть связана с ЭДС элемента. Эта связь для стандартных условий определяется соотношением

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -zF \Delta E^{\circ}, \quad (4)$$

где ΔG_{298}° – стандартная энергия Гиббса реакции, Дж; z – число молей электронов, переходящих от восстановителя к окислителю в данной реакции, моль (определяется как наименьшее общее кратное принятых и отданных электронов); F – постоянная Фарадея, равная 96 484 Кл/моль; E° – стандартная ЭДС гальванического элемента, в основе которого лежит данная реакция, В.

Значения ΔE° вычисляют, используя стандартные потенциалы полуреакций окисления и восстановления, причем от потенциала окислителя ($E^\circ_{\text{окисл}}$) нужно вычитать потенциал восстановителя ($E^\circ_{\text{восст}}$):

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окисл}} - E^\circ_{\text{восст}} \quad (5)$$

Значения стандартных потенциалов полуреакций окисления и восстановления могут быть использованы для вычисления констант равновесия реакций. **Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции K_C** при стандартных условиях определяется по формуле

$$K_C = 10^{\frac{z\Delta E^\circ}{0,059}} \quad (6)$$

Реакция *термодинамически возможна* или протекает *слева направо*, если

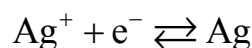
$$\Delta G_{298}^\circ < 0, \quad \text{или} \quad \Delta E^\circ > 0, \quad \text{или} \quad K_C > 1, \quad \text{или} \quad E^\circ_{\text{окисл}} > E^\circ_{\text{восст}}.$$

Реакция *термодинамически невозможна* или протекает *справа налево*, если

$$\Delta G_{298}^\circ > 0, \quad \text{или} \quad \Delta E^\circ < 0, \quad \text{или} \quad K_C < 1, \quad \text{или} \quad E^\circ_{\text{окисл}} < E^\circ_{\text{восст}}.$$

! **Пример 1.** Рассчитайте электродный потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор хлорида серебра.

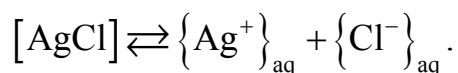
Решение. Потенциал серебряного электрода, на котором устанавливается электродное равновесие



находим по уравнению Нернста. Для серебряного электрода уравнение Нернста будет иметь следующий вид:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,059}{1} \lg C_{\text{Ag}^+}.$$

В насыщенном растворе хлорида серебра устанавливается равновесие между осадком и ионами в растворе:



Записываем выражение для произведения растворимости AgCl :

$$\text{ПР} = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{Cl}^-} = 1,77 \cdot 10^{-10}.$$

Концентрация ионов серебра в насыщенном растворе равна концентрации ионов хлора:

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Cl}^-}.$$

Тогда из выражения для ПР находим концентрацию ионов серебра:

$$\left(C_{\text{Ag}^+}\right)^2 = 1,77 \cdot 10^{-10},$$

$$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Значение стандартного электродного потенциала составляет 0,8 В. Вычисляем значение электродного потенциала:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 + 0,059 \lg(1,33 \cdot 10^{-5}) = 0,8 + 0,059 \cdot (-4,87) = 0,512 \text{ В.}$$

Пример 2. Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 н. раствор нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца(II). Вычислите ЭДС элемента, напишите уравнения электродных процессов, составьте схему элемента.

Дано:

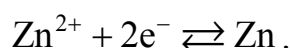
$$C\left(\frac{1}{z} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2\right) = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,02 \text{ моль/л}$$

$\Delta E - ?$

Решение. Чтобы определить, какой из электродов будет катодом, а какой – анодом, рассчитаем и сравним электродные потенциалы цинкового и свинцового электродов. Расчет проведем по уравнению Нернста.

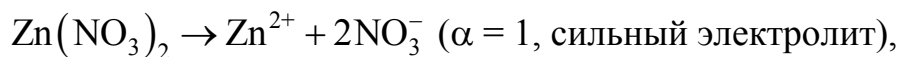
Вычисляем электродный потенциал цинкового электрода. На цинковом электроде устанавливается электродное равновесие:



Уравнение Нернста для цинкового электрода будет иметь вид:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Находим концентрацию ионов цинка в растворе:



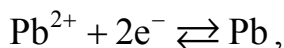
$$C_{\text{Zn}^{2+}} = \alpha n C_0 = 1 \cdot 1 \cdot C_0 = C_0 =$$

$$= C\left(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\right) = \frac{1}{z} C\left(\frac{1}{z} \text{Zn}(\text{NO}_3)_2\right) = \frac{1}{2} \cdot 0,1 = 0,05 \text{ моль/л.}$$

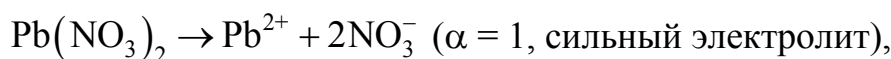
Рассчитываем электродный потенциал цинкового электрода:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,05 = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot (-1,301) = -0,80 \text{ В.}$$

Вычисляем электродный потенциал свинцового электрода:



$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg C_{\text{Pb}^{2+}}.$$



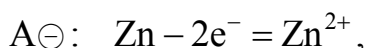
$$C_{\text{Pb}^{2+}} = \alpha n C_0 = 1 \cdot 1 \cdot C_0 = C_0 = C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,02 \text{ моль/л.}$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 0,02 = -0,13 + \frac{0,059}{2} \cdot (-1,699) = -0,18 \text{ В.}$$

Сравниваем электродные потенциалы цинкового и свинцового электродов:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,80 \text{ В} < E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,18 \text{ В.}$$

Значит, цинковый электрод будет иметь знак «-» и будет анодом, на котором идет полуреакция окисления металлического цинка:



а свинцовый электрод будет иметь знак «+» и будет катодом, на котором идет процесс восстановления ионов свинца:

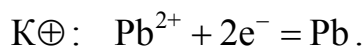
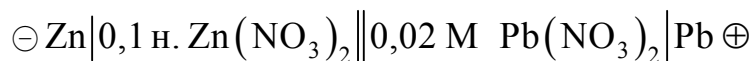


Схема гальванического элемента будет иметь следующий вид:

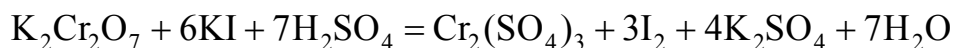


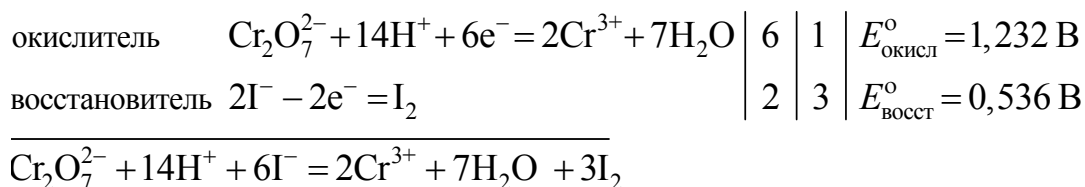
ЭДС гальванического элемента равна

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,18 - (-0,80) = 0,62 \text{ В.}$$

! Пример 3. Определите возможность окисления иодида калия дихроматом калия в кислой среде, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте ΔG°_{298} и K_C процесса.

Решение. Записываем уравнение окислительно-восстановительной реакции и составляем полуреакции окисления и восстановления:





Значения стандартных потенциалов полуреакций восстановления ($E_{\text{окисл}}^{\circ}$) и окисления ($E_{\text{восст}}^{\circ}$) находим в справочных таблицах.

Вычисляем ΔE° :

$$\Delta E^{\circ} = E_{\text{окисл}}^{\circ} - E_{\text{восст}}^{\circ} = 1,232 - 0,536 = 0,696 \text{ В.}$$

Рассчитываем энергию Гиббса реакции по формуле (4). Число молей электронов, которое переходит от восстановителя к окислителю, определяем как наименьшее общее кратное принятых и отданных электронов. В данной реакции $z = 6$. Энергия Гиббса реакции при стандартных условиях равна

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -6 \cdot 96\,484 \cdot 0,696 = -402\,917,18 \text{ Дж.}$$

Константу равновесия определяем по формуле (6):

$$K_C = 10^{\frac{6 \cdot 0,696}{0,059}} = 10^{70,78} = 6,03 \cdot 10^{70}.$$

Для данной реакции $\Delta G_{298}^{\circ} < 0$ и $K_C > 1$, следовательно, реакция термодинамически возможна в стандартных условиях.



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

241. Рассчитайте электродный потенциал водородного электрода, погруженного в раствор уксусной кислоты с $\omega(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1\%$ (плотность раствора $1,002 \text{ г/см}^3$).

242. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического никеля, погруженного в 0,4 н. раствор нитрата никеля(II), и металлического серебра, погруженного в 0,1 М раствор нитрата серебра. Составьте схему гальванического элемента и напишите уравнения электродных процессов.

243. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель служил бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при работе этих элементов. Вычислите значения стандартных ЭДС.

244. Гальванический элемент состоит из металлического алюминия, погруженного в 0,3 н. раствор нитрата алюминия, и метал-

лического серебра, погруженного в 0,2 М раствор нитрата серебра. Как изменится ЭДС гальванического элемента, если концентрацию солей в растворах уменьшить в 10 раз? Ответ подтвердите расчетом.

245. Электродный потенциал цинкового электрода, погруженного в раствор сульфата цинка, составляет $-0,84$ В. Рассчитайте молярную концентрацию сульфата цинка в растворе.

246. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического свинца, погруженного в 0,6 н. раствор нитрата свинца(II), и металлической меди, погруженной в 0,06 М раствор нитрата меди(II). Составьте схему гальванического элемента и напишите уравнения электродных процессов.

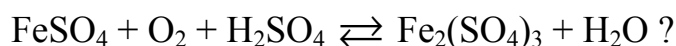
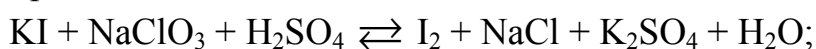
247. Вычислите электродный потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор бромида серебра.

248. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при работе этих элементов. Вычислите значения стандартных ЭДС.

249. ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и никелевого электрода, погруженного в раствор сульфата никеля(II), равна 0,3 В. Рассчитайте молярную концентрацию сульфата никеля(II) в растворе, составьте схему гальванического элемента и напишите уравнения электродных процессов, если никелевый электрод является анодом.

250. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из металлического магния, погруженного в 0,4 н. раствор сульфата магния, и металлического цинка, погруженного в 0,2 М раствор сульфата цинка. Составьте схему гальванического элемента и напишите уравнения электродных процессов.

251. В каком направлении будут протекать при стандартных условиях реакции

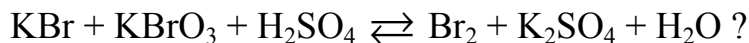
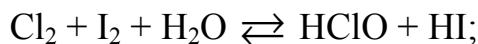


Вычислите ΔG_{298}° процессов, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

252. Определите возможность окисления пероксида водорода ди-хроматом калия в кислой среде, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте ΔG_{298}° и K_C процесса.

253. Можно ли получить иод взаимодействием оксида марганца(IV) с иодидом калия в сернокислотном растворе при стандартных условиях? Рассчитайте ΔG_{298}° и K_C процесса, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

254. В каком направлении будут протекать при стандартных условиях реакции:



Вычислите ΔG_{298}° процессов, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

255. Определите возможность окисления оксида марганца(IV) хлоратом калия в щелочном растворе, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте ΔG_{298}° и K_C процесса.

256. Какой из галогенов Cl_2 , Br_2 , I_2 способен окислить манганат калия до перманганата при стандартных условиях? Рассчитайте ΔG_{298}° процессов, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

257. В каком направлении будут протекать при стандартных условиях реакции:



Вычислите ΔG_{298}° процессов, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

258. Определите возможность окисления иодида калия пероксидом водорода в сернокислотном растворе, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте ΔG_{298}° и K_C процесса.

259. Установите возможность окисления сероводорода до свободной серы азотистой кислотой, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Рассчитайте ΔG_{298}° и K_C процесса.

260. Закончите уравнение и определите термодинамическую возможность протекания реакции, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Рассчитайте ΔG_{298}° и K_C процесса.

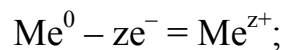
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Коррозия металлов – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического и электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

Химическая коррозия обуславливается взаимодействием металлов с сухими газами (O_2 , SO_2 , H_2S и т. д.) и жидкими неэлектролитами (смазочные масла, нефть, керосин).

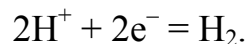
Электрохимическая коррозия происходит при контакте металлов с электролитами под воздействием возникающих гальванических пар (*коррозионных гальванических пар*), в которых атомы более активного металла являются анодом, а атомы менее активного металла – катодом. При электрохимической коррозии протекают одновременно два процесса:

1) анодный процесс (окисление металла)

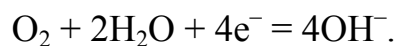


2) катодный процесс (восстановление окислителя).

Если коррозия протекает в *кислой среде* и окислителем являются ионы водорода, то на катоде происходит их восстановление:



В *нейтральной среде* окислитель – растворенный в воде кислород, и на катоде протекает процесс его восстановления:



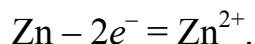
Рассмотрим отдельные случаи возникновения электрохимической коррозии.

! **Пример 1.** Как протекает коррозия оцинкованного железа в соляной кислоте и во влажном воздухе (нейтральная среда), если покрытие нарушено?

Решение. Исходя из положения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов, находим, что цинк более активный металл ($E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В), чем железо ($E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$ В)

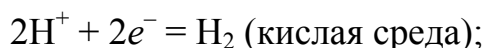
и в образующейся коррозионной гальванической паре цинк будет анодом, а железо – катодом. Цинковый анод растворяется.

Анодный процесс:



Электроны с цинка переходят на железо, и на границе железо – электролит происходит восстановление окислителя.

Катодный процесс:

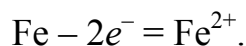


Продуктом коррозии в кислой среде является соль ZnCl_2 , в нейтральной среде – гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Таким образом, цинковое (анодное) покрытие защищает железо от коррозии.

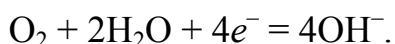
! **Пример 2.** Как протекает коррозия никелированного железа во влажном воздухе, если покрытие нарушено?

Решение. Исходя из положения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов, находим, что железо более активный металл ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), чем никель ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$). В образующейся коррозионной гальванической паре железо выступает в роли анода и подвергается разрушению.

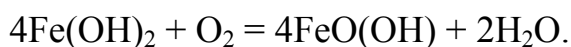
Анодный процесс:



Катодный процесс:



Продуктом коррозии в нейтральной среде является гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который в присутствии кислорода в электролите окисляется:



При этом образуются рыхлые слои бурой ржавчины.

Покрyтия железа менее активными металлами (катодные покрyтия) эффективны до тех пор, пока не нарушены.

Электролизом называются окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при пропускании постоянного электрического тока от внешнего источника через раствор или расплав электролита.

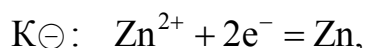
Катодом в электролитической ячейке будет электрод, на котором протекает полуреакция *восстановления*, а **анодом** – электрод, на котором протекает полуреакция *окисления*. Однако в сравнении с гальваническим элементом катод будет иметь отрицательный потенциал, т. е. «–», а анод – положительный потенциал, т. е. «+».

Аноды, используемые в электролитической ячейке, могут быть нерастворимыми (платина, золото, графит и др.) или растворимыми.

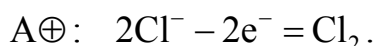
Ионы, образующиеся при диссоциации электролита, перемещаются к катоду (катионы) и аноду (анионы), где и происходят окислительно-восстановительные процессы.

Электролиз используется для получения химических веществ, таких, как H_2 , Cl_2 , металлы (Al, Zn, Ni, Cu, щелочные металлы), а также многих окислителей ($KMnO_4$, $H_2S_2O_8$, H_2O_2 , MnO_2).

При электролизе расплавов солей на катоде будет идти восстановление катионов металла

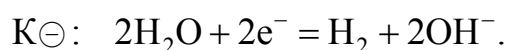


а на аноде – окисление анионов кислотного остатка. На аноде легко окисляются простые *бескислородные* анионы: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , например

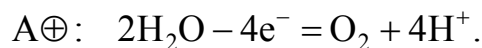


Окисление кислородсодержащих ионов протекает сложно, и мы их рассматривать не будем.

При электролизе водных растворов солей на катоде может идти восстановление катионов металла или/и молекул воды. Молекулы воды восстанавливаются на катоде до водорода:



На аноде также может проходить окисление анионов кислотного остатка или/и молекул воды. Молекулы воды окисляются на аноде до кислорода:



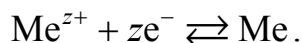
В общем случае из нескольких возможных полуреакций на *катоде* будет протекать та, электродный потенциал которой больше. Практически при электролизе водных растворов солей следует руководствоваться следующими *правилами* для определения протекающего на *катоде* процесса *восстановления*:

1) если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений до Al включительно, то восстанавливаются молекулы воды и выделяется водород;

2) если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений после Al, но до водорода, то восстанавливаются и катионы металла, и молекулы воды;

3) если металл, образующий соль, стоит в ряду напряжений после водорода, то восстанавливаются катионы металла.

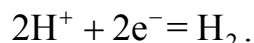
Металлы в электрохимическом ряду напряжений располагаются в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов полуреакций:



Ряд начинается с активных металлов (первым стоит Li) и заканчивается неактивными (благородными металлами, Pt, Au). Электрохимический ряд напряжений металлов представлен ниже:

Li K Ba Ca Na Mg Al | Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb | H₂ | Bi Cu Ag Hg Au Pt

При электролизе растворов кислот на катоде восстанавливаются катионы водорода до молекулярного водорода:

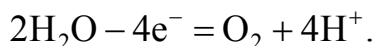


В общем случае из нескольких возможных полуреакций на *аноде* будет протекать та, электродный потенциал которой меньше. Практически при электролизе водных растворов солей следует руководствоваться следующими *правилами* для определения протекающего на *аноде* процесса *окисления*:

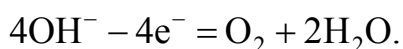
1) если анод растворимый, то окисляется металл, из которого состоит анод, до катионов металла;

2) если анод нерастворимый, а анион бескислородный (Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻, кроме F⁻), то окисляется анион до соответствующего простого вещества (Cl₂, Br₂, I₂, S);

3) если анод нерастворимый, а анион кислородсодержащий, то окисляются молекулы воды:



При электролизе растворов щелочей на аноде окисляются гидроксид-ионы до молекулярного кислорода:



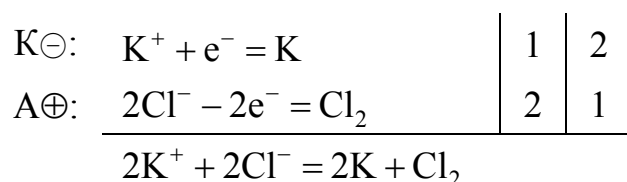
При составлении схемы электролиза следует записать уравнения полуреакций на катоде, на аноде и суммарное уравнение электролиза. В случае, если на катоде протекают два процесса восстановления (и катионов металла, и молекул воды), суммарное уравнение электролиза не записывают.

! **Пример 3.** Составьте схему электролиза расплава хлорида калия с графитовыми электродами.

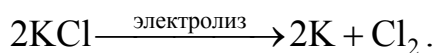
Решение. Графитовые электроды нерастворимы и не участвуют в электродных процессах. В расплаве хлорид калия распадается на ионы:



При электролизе расплава соли на катоде восстанавливаются катионы металла до свободного металла, а на аноде окисляются анионы бескислородных кислот. Составляем схему электролиза:



Суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме имеет вид



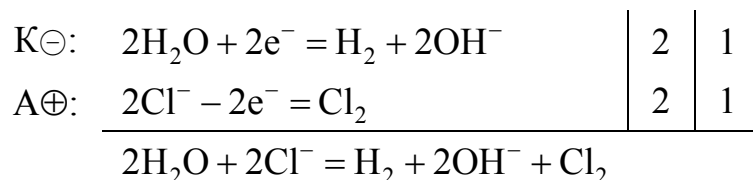
! **Пример 4.** Составьте схему электролиза водного раствора: а) хлорида натрия с графитовыми электродами; б) сульфата цинка с нерастворимыми электродами; в) сульфата меди с медными электродами.

Решение. При составлении схемы электролиза водных растворов солей будем руководствоваться приведенными выше правилами восстановления на катоде и окисления на аноде.

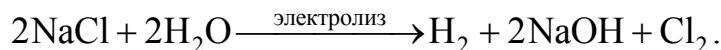
а) хлорид натрия в растворе диссоциирует на ионы:



На катоде будут восстанавливаться молекулы воды, так как Na стоит в ряду напряжений до Al. На нерастворимом аноде будет окисляться бескислородный анион Cl $^-$:



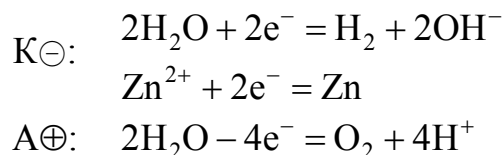
В молекулярном виде:



б) сульфат цинка диссоциирует на ионы в растворе:



На катоде будут восстанавливаться молекулы воды и катионы цинка, поскольку Zn стоит в ряду напряжений между Al и H₂. На нерастворимом аноде будут окисляться молекулы воды, так как анион SO₄²⁻ кислородсодержащий:

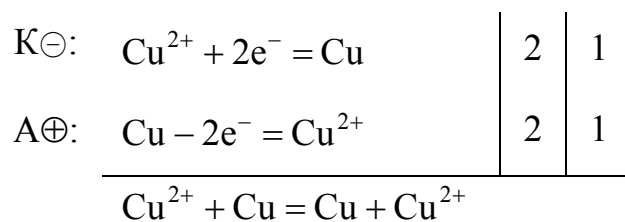


Поскольку на катоде протекают два процесса, суммарное уравнение электролиза не составляется.

в) сульфат меди диссоциирует в растворе на ионы:



На катоде будут восстанавливаться катионы меди, так как Cu стоит в ряду напряжений после H₂. На растворимом медном аноде будет идти окисление металла анода, т. е. меди до катионов меди:



В данном случае при электролизе в системе никаких новых продуктов не образуется. Процесс электролиза сводится к растворению медного анода и осаждению меди на катоде. Этот процесс называется *электролитическим рафинированием* и используется для получения чистых металлов.

? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

261. Какие из антикоррозионных покрытий для железа являются анодными: Cr, Cd, Sn, Zn? Ответ обоснуйте, используя значения стандартных электродных потенциалов. Какой из металлов будет окисляться в каждой паре, если покрытие будет нарушено? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

262. Две железные пластинки, одна из которых покрыта серебром, а другая цинком, находятся в кислой среде. В каком случае будет подвергаться коррозии железо, если поверхность покрытия будет нарушена? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов, укажите продукты коррозии.

263. Железные изделия часто хромируют. Какой из металлов будет подвергаться коррозии в случае разрушения поверхности покрытия? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов во влажном воздухе, укажите продукты коррозии.

264. Никель находится в контакте с серебром в кислой среде. Какой из металлов будет окисляться при коррозии? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов, укажите продукты коррозии.

265. В раствор серной кислоты поместили две железные пластинки, одна из которых покрыта оловом, а другая – медью. Какая из пластинок интенсивнее подвергается коррозии? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

266. Железо находится в контакте с медью в нейтральной среде. Какой из металлов будет окисляться при коррозии? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов, укажите продукты коррозии.

267. Две железные пластинки, одна из которых частично покрыта медью, находятся во влажном воздухе. Какая из пластинок быстрее подвергается коррозии? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов.

268. Свинец находится в контакте с цинком в нейтральной среде. Какой из металлов будет окисляться при коррозии? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов, укажите продукты коррозии.

269. Как протекает процесс коррозии железа, покрытого кадмием, во влажном воздухе и в соляной кислоте? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов, укажите продукты коррозии.

270. Олово находится в контакте с медью в кислой среде. Какой из металлов будет окисляться при коррозии? Составьте электронные уравнения катодного и анодного процессов, укажите продукты коррозии.

271. Составьте схемы электролиза водных растворов хлорида меди(II) и нитрата бария с платиновыми электродами.

272. При электролизе водного раствора какой соли на графитовом аноде выделяется кислород: бромид бария, сульфат меди(II)? Ответ мотивируйте, составив схемы электролиза указанных солей.

273. Составьте схемы электролиза расплава и водного раствора сульфида натрия с нерастворимым анодом.

274. Составьте схемы электролиза водного раствора нитрата меди(II) с платиновыми и медными электродами.

275. Составьте схемы электролиза водных растворов бромида калия и сульфата никеля(II) с графитовыми электродами.

276. При электролизе водного раствора какой соли на катоде выделяется водород: нитрат висмута(III), хлорид никеля(II)? Ответ мотивируйте, составив схемы электролиза указанных солей с нерастворимым анодом.

277. Составьте схемы электролиза расплава и водного раствора хлорида цинка с графитовым анодом.

278. Составьте схемы электролиза водных растворов сульфата натрия с графитовым анодом, нитрата серебра с серебряным анодом.

279. Составьте схемы электролиза водных растворов нитрата цинка и иодида калия с платиновыми электродами.

280. При электролизе водного раствора какой соли на аноде выделяется хлор: хлорид калия с платиновым анодом, хлорид меди(II) с медным анодом? Ответ мотивируйте, составив схемы электролиза указанных солей.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения – устойчивые соединения высшего порядка, состоящие из атома элемента в определенном валентном состоянии, связанного с несколькими молекулами или ионами, и способные к существованию в твердой, жидкой и газовой фазах.

Комплексное соединение состоит из центрального атома (иона) – **комплексообразователя**, связанного с ионами или нейтральными молекулами, которые называются **лигандами**. Суммарное число лигандов, связанных с центральным атомом, называется **координационным числом** (КЧ).

Комплексообразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, которую при записи формул включают в квадратные скобки. Ионы, компенсирующие заряд внутренней сферы, составляют **внешнюю координационную сферу**. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его частиц. Например, комплексное соединение $K[AuCl_4]$ состоит:

K^+ – ион внешней сферы;

$[AuCl_4]^-$ – внутренняя сфера (комплекс);

Au^{3+} – атом (ион) комплексообразователь;

Cl^- – лиганд;

4 – координационное число (КЧ).

Поскольку заряд внутренней координационной сферы < 0 , то данная комплексная частица представляет собой **комплексный анион**.

Если заряд внутренней координационной сферы больше > 0 , комплексная частица представляет собой **комплексный катион**. Например, в сульфате тетраамминмеди(II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ содержится комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

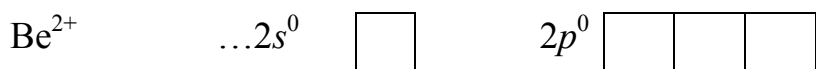
Существуют **нейтральные комплексные соединения**, не имеющие внешней координационной сферы, например, гексакарбонилхром $[Cr(CO)_6]$.

Комплексообразователями могут быть нейтральные атомы или катионы металлов, иногда неметаллы (*p*-элементы). Комплексообразователи являются **акцепторами** донорных пар лигандов.

Роль *лигандов* в комплексных соединениях выполняют как нейтральные, так и заряженные частицы. Они являются *донорами* электронных пар. К наиболее распространенным лигандам относятся: H_2O , NH_3 , CO , CN^- , OH^- , F^- , Cl^- и др.

Между комплексообразователем и лигандами, как правило, осуществляется связь по донорно-акцепторному механизму (координационная связь).

Рассмотрим схему образования комплексного иона $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$. Ион Be^{2+} имеет следующее электронное строение:



В комплексе ион Be^{2+} образует четыре σ -связи с ионами OH^- по донорно-акцепторному механизму, в которых участвуют одна s - и три p -орбитали:



где L – лиганд. Атом бериллия находится в состоянии sp^3 -гибридизации, полученный комплекс имеет тетраэдрическое строение.

Номенклатура комплексных соединений. При составлении названия комплексного соединения сначала перечисляют лиганды анионы с добавлением окончания «-о», затем нейтральные (молекулярные лиганды) в алфавитном порядке, далее называют комплексообразователь. Названия нейтральных комплексов пишут в одно слово.

Рекомендованные названия анионных и нейтральных лигандов

Формула	Анион	Лиганд	Формула	Анион	Лиганд
F^-	Фторид	Фторо	NO_3^-	Нитрат	Нитрато
Cl^-	Хлорид	Хлоро	NO_2^-	Нитрит	Нитро
I^-	Иодид	Иодо	OH^-	Гидроксид	Гидроксо
CN^-	Цианид	Циано	CO	–	Карбонил
SCN^-	Тиоцианат	Тиоциано	NO	–	Нитрозил
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Тиосульфат	Тиосульфато	H_2O	–	Аква
SO_4^{2-}	Сульфат	Сульфато	NH_3	–	Аммин

Число лигандов в координационной сфере комплекса указывается префиксами **ди-, три-, тетра-, пента- и гекса-**.

Например:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина(II);

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – тетракарбонилникель;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Cl}$ – хлорид сульфатопентаамминкобальта(III).

Степень окисления комплексообразователя указывают римскими цифрами в скобках.

Традиционно в названиях катионных и нейтральных комплексов используются русские названия центральных атомов: железо, медь, платина.

В названиях анионных комплексов вводится суффикс «-ат», который добавляется к корню латинского названия центрального атома: алюминат (алюминий), аргентат (серебро), аурат (золото), купрат (медь), меркурат (ртуть), феррат (железо), плюмбат (свинец), станнат (олово) и т. д. Например:

$\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ – тетрахлорокупрат(II) калия;

$\text{Na}[\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{BrCl}_2]$ – бромодихлороамминпалладат(II) натрия.

Комплексные соединения катионного и анионного типа относят к *электролитам*, а нейтральные комплексы – к *неэлектролитам*.

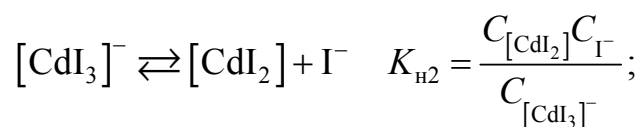
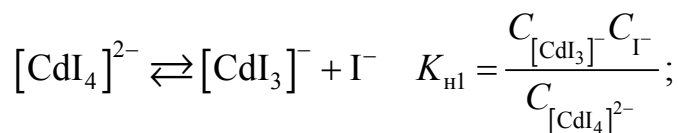
В водных растворах комплексные соединения (электролиты) диссоциируют как сильные электролиты на ионы внешней и внутренней сферы. Это – первичная диссоциация. Она протекает в разбавленных растворах практически до конца.

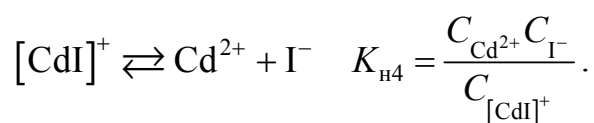
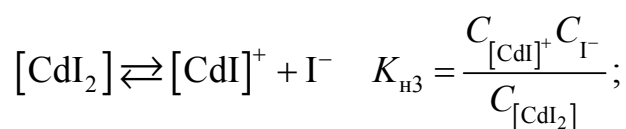
Например:



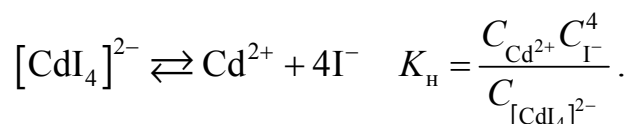
Комплексные ионы и некоторые комплексные неэлектролиты диссоциируют в растворах как слабые электролиты. Вторичная диссоциация протекает по ступеням и обратимо.

Например, для комплексного иона $[\text{CdI}_4]^{2-}$ ступенчатую диссоциацию можно проиллюстрировать следующими уравнениями:





Суммарное уравнение вторичной диссоциации выглядит следующим образом:



Эти равновесия количественно характеризуются константами равновесия, которые называются **константами нестойкости** комплекса. Общая константа нестойкости суммарного уравнения процесса диссоциации комплекса равна произведению констант всех ступеней диссоциации.

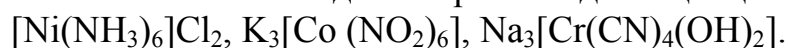
Константа нестойкости комплекса характеризует его устойчивость: чем она больше, тем он прочнее и, наоборот, чем меньше константа устойчивости, тем менее прочным является комплекс.

Константа нестойкости комплекса связана с изменением энергии Гиббса соотношением:

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_{\text{H}}.$$

? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

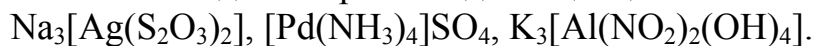
281. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации и выражения констант нестойкости. Для первого комплексного соединения напишите все стадии вторичной диссоциации:



282. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации и выражения констант нестойкости. Для первого комплексного соединения напишите все стадии вторичной диссоциации:



283. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации и выражения констант нестойкости. Для первого комплексного соединения напишите все стадии вторичной диссоциации:



284. Назовите комплексные соединения, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации и выражения констант нестойкости. Для первого комплексного соединения напишите все стадии вторичной диссоциации:



285. Составьте формулы комплексных соединений, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации и выражения констант нестойкости. Для первого комплексного соединения напишите все стадии вторичной диссоциации:

тетрагидроксоаурат(III) калия, хлорид сульфатопентаамминкобальта(III), гексацианоферрат(II) натрия.

286. Составьте формулы комплексных соединений, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации и выражения констант нестойкости. Для первого комплексного соединения напишите все стадии вторичной диссоциации:

гексацианохромат(III) калия, пентанитрохлороплатинат(IV) натрия, перхлорат гексаамминкобальта(III).

287. Составьте формулы комплексных соединений, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации и выражения констант нестойкости. Для первого комплексного соединения напишите все стадии вторичной диссоциации:

гексафторованадат(III) аммония, хлорид диамминсеребра, тетрацианобериллат лития.

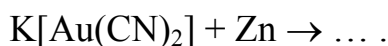
288. Составьте формулы комплексных соединений, укажите заряд комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения первичной и вторичной электролитической диссоциации и выражения констант нестойкости. Для первого комплексного соединения напишите все стадии вторичной диссоциации:

тетраиодовисмутат(III) натрия, тригидроксотринитрокобальтат(II) бария, дитиосульфатоаргентат калия.

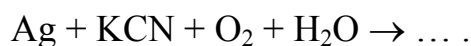
289. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите полученные соединения. Для окислительно-восстановительных процессов запишите уравнения полу-реакций:



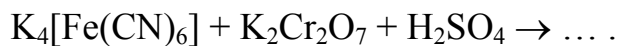
290. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите полученные соединения. Для окислительно-восстановительных процессов запишите уравнения полу-реакций:



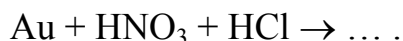
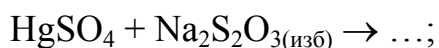
291. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите полученные соединения. Для окислительно-восстановительных процессов запишите уравнения полу-реакций:



292. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите полученные соединения. Для окислительно-восстановительных процессов запишите уравнения полу-реакций:



293. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Назовите полученные соединения. Для окислительно-восстановительных процессов запишите уравнения полу-реакций:



294. Напишите уравнение диссоциации комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и выражение для константы нестойкости. Определите величину ΔG_{298}° процесса диссоциации этого иона.

295. Объясните механизм образования связи в комплексном ионе $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с позиций метода валентных связей (ВС). Какую геометрическую конфигурацию имеет этот ион?

296. Объясните механизм образования связи в комплексном ионе $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ с позиции метода валентных связей (ВС). Какую геометрическую конфигурацию имеет этот ион?

297. Напишите уравнение диссоциации комплексного иона $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и выражение для константы нестойкости. Определите величину ΔG_{298}° процесса образования этого иона.

298. Рассчитайте концентрацию ионов Ag^+ в 0,1 М растворе $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, содержащем избыток NaCN равный 0,2 моль/л.

299. Рассчитайте концентрацию ионов Zn^{2+} в 0,1 М растворе, содержащем комплексный ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

300. Вычислите концентрацию ионов Fe^{3+} в 0,2 М растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, содержащем в избытке 0,1 моль/л KCN .

МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Более 80 элементов периодической системы составляют металлы. В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами, металлы делятся на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы.

Металлы обладают общими, так называемыми металлическими, свойствами. Атомы металлов содержат мало электронов на внешних энергетических уровнях, обычно 1, 2 e^- . Поэтому при кристаллизации атомы сближаются и обобщают электроны. Эти электроны свободно перемещаются по всему кристаллу, образуя металлическую связь. Металлическая связь обуславливает такие физические свойства металлов, как высокая электро- и теплопроводность, ковкость, пластичность.

Металлы, по сравнению с неметаллами, характеризуются низкими энергиями ионизации, поэтому довольно легко отдают электроны, тем самым проявляя восстановительные свойства. Восстановительные свойства – это важнейшая химическая характеристика металлов. Химические свойства металлов заключаются в способности вытеснять водород из воды и кислот, образовывать оксиды и гидроксиды основного характера, замещать в солях катионы других металлов, вступать в реакции с элементами-окислителями, т. е. неметаллами.

Химическая активность проявляется металлами по-разному. Наиболее сильными восстановительными свойствами обладают *s*-металлы (щелочные и щелочноземельные), так как имеют самые низкие энергии ионизации, остальные металлы менее активны.

В главных подгруппах сверху вниз химическая активность металлов увеличивается, в побочных подгруппах – уменьшается. По периоду слева направо восстановительные свойства металлов ослабевают.



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

301. Объясните, почему литий, имеющий наибольшее среди щелочных металлов значение энергии ионизации, расположен в электрохимическом ряду напряжений левее натрия и калия? Напишите уравнения реакций, характеризующие химические свойства щелочных металлов.

302. Какие продукты образуются при горении щелочных металлов на воздухе? Как получают оксиды щелочных металлов? Напишите уравнения реакций взаимодействия пероксида натрия с водой и оксидом углерода(IV).

303. Как называют соединения щелочных металлов с водородом? Как их получают? Какова степень окисления водорода в этих соединениях, какой характер связи? Напишите уравнения реакций гидролиза водородных соединений щелочных металлов.

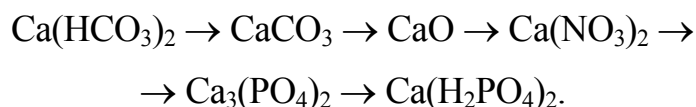
304. Как получают гидроксид натрия в промышленности? Как его можно получить в лабораторных условиях? Приведите уравнения соответствующих реакций.

305. Какие методы получения соды используют в промышленности. Напишите уравнения соответствующих реакций.

306. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе получения соды аммиачным способом (метод Сольве). Что такое кальцинированная, питьевая и кристаллическая сода?

307. Как получают гидриды металлов? Запишите уравнения реакций получения гидрида кальция и его взаимодействия с водой.

308. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



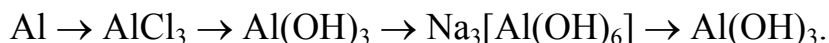
Какие из реакций относятся к окислительно-восстановительным? Составьте электронные уравнения.

309. Запишите уравнения реакций, происходящих при: а) горении гидрида кальция; б) взаимодействии гидрида кальция с водой. Укажите окислитель и восстановитель в данных процессах.

310. Какие соединения кальция применяют в качестве строительных материалов? На каких химических процессах основано их применение?

311. Присутствие каких солей в природной воде обуславливает ее жесткость? Какие способы устранения жесткости воды известны? Приведите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

312. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



313. Как получают алюминий в промышленности? Приведите схему электролиза расплава Al_2O_3 . Почему алюминий обладает коррозионной стойкостью? Напишите уравнения реакций взаимодействия алюминия с раствором: а) $NaOH$; б) HNO_3 (разб). Составьте электронные уравнения.

314. К какому классу неорганических соединений относится сурик? Как он реагирует с азотной и соляной кислотами? Напишите уравнения соответствующих реакций.

315. Запишите уравнения реакций взаимодействия германия, олова и свинца с азотной кислотой различной концентрации. Составьте электронные уравнения.

316. Составьте уравнения реакций, объясняющих появления зеленого налета на медных изделиях и почернение серебряных предметов при их хранении на воздухе.

317. Какие реакции лежат в основе цианидного способа извлечения золота и серебра из руд? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций.

318. Какие процессы происходят при электролизе раствора сульфата меди, если используются: а) угольные электроды; б) медные электроды? Напишите уравнения анодных и катодных процессов.

319. Объясните уменьшение растворимости в аммиаке соединений в ряду $AgCl$, $AgBr$, AgI . Можно ли растворить AgI в растворе тиосульфата натрия? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

320. Соляной кислотой подействовали на Fe_2O_3 и Ni_2O_3 . Составьте уравнения протекающих процессов. Для окислительно-восстановительных реакций составьте электронные уравнения.

321. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций растворения: а) серебра в разбавленной азотной кислоте; б) золота в горячей безводной селеновой кислоте.

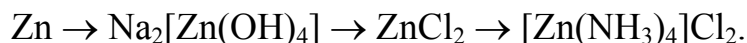
322. Какой объем газа (н. у.) выделится при растворении 0,5 г золота в «царской водке»? Составьте молекулярные и электронные уравнения реакций.

323. Как можно получить хлорид меди(I)? Составьте уравнения реакций $CuCl$ с концентрированным раствором: а) соляной кислоты; б) аммиака.

324. Какие вещества можно получить при действии избытка гидроксида натрия на растворы нитрата цинка, кадмия и ртути(II)? Составьте молекулярные и электронные уравнения возможных реакций.

325. Как относятся цинк, кадмий и ртуть к щелочам, разбавленной и концентрированной серной кислоте? Составьте молекулярные и электронные уравнения реакций.

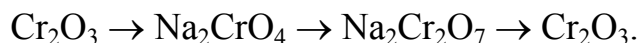
326. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих при следующих превращениях:



327. Чем объясняется способность соединений ртути (+1) к реакциям диспропорционирования? Составьте молекулярные и электронные уравнения реакций каломели (Hg_2Cl_2): а) с хлором; б) с раствором SnCl_2 .

328. Объясните строение гексакарбониллов элементов подгруппы хрома на примере $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Какое применение находят карбонилы указанных элементов?

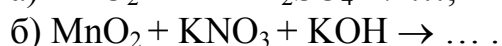
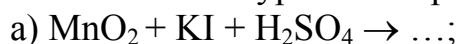
329. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



Для окислительно-восстановительных реакций составьте электронные уравнения.

330. Как влияет среда на характер восстановления перманганата калия? Составьте молекулярные уравнения реакций KMnO_4 с иодидом калия: а) при $\text{pH} = 7$; б) при $\text{pH} = 2$. Уравняйте их ионно-электронным методом.

331. Закончите уравнения реакций



Уравняйте их ионно-электронным методом. Какие свойства проявляет MnO_2 в этих реакциях?

332. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов марганца по мере возрастания степени окисления элементов? Приведите уравнения соответствующих реакций.

333. Составьте уравнения реакций, протекающих при следующих превращениях:



Для окислительно-восстановительных реакций составьте электронные уравнения.

334. Какие степени окисления проявляют железо, кобальт, никель? Определите максимальную и наиболее характерную степень

окисления для этих элементов. Напишите уравнения реакций взаимодействия феррата калия с соляной кислотой. Составьте электронные уравнения.

335. Какие химические реакции лежат в основе промышленного способа получения чугуна?

336. Составьте уравнения реакций, протекающих при осуществлении следующих превращений:



Для окислительно-восстановительных реакций запишите полуреакции окисления-восстановления.

337. На раствор FeSO_4 подействовали гидроксидом натрия и полученный раствор оставили на воздухе. Какое соединение железа образуется? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций. Для окислительно-восстановительных реакций рассчитайте термодинамическую вероятность протекания, используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

338. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций качественного определения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе.

339. Предложите возможные способы получения раствора K_2FeO_4 из металлического железа.

340. Какие металлы IA и IIA групп взаимодействуют при нагревании с азотом? Как обнаружить нитриды в продуктах их сгорания на воздухе? Составьте уравнения соответствующих реакций.

НЕМЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Элементы с неметаллическими свойствами находятся в IIIA–VIIA группах Периодической системы и относятся к *p*-элементам. Обычно к неметаллам относят также водород (*s*-элемент), хотя это не совсем точно, поскольку водороду присущи также и металлические свойства.

Электронная структура атомов неметаллов в пределах каждого периода отличается числом электронов на *p*-подуровне, что является одной из главных причин усиления неметаллических свойств элементов. По периоду наряду с изменением заряда ядра атомов уменьшаются атомные радиусы, увеличиваются сродство к электрону, электроотрицательность и окислительная способность элементов. Именно большое число электронов на внешнем энергетическом уровне атомов неметаллов определяет их способность к присоединению дополнительных электронов и проявлению высокой окислительной активности. Самым сильным окислителем является фтор. Все остальные неметаллы проявляют и окислительные, и восстановительные свойства, т. е. способны отдавать электроны в химических реакциях.

Электронная структура внешних энергетических уровней элементов каждой главной подгруппы одинакова, поэтому все они являются электронными аналогами. В подгруппах атомные радиусы увеличиваются, сродство к электрону и электроотрицательность уменьшаются, поэтому способность элементов принимать электроны и неметаллические свойства ослабевают.

Общая электронная формула атомов неметаллов ns^2np^{1-5} , что соответствует большому разнообразию степеней окисления неметаллов в соединениях. Неметаллы проявляют положительные и отрицательные степени окисления в отличие от металлов, для которых характерны только положительные степени окисления.

Неметаллы образуют многочисленные соединения между собой и другими элементами. С кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды.

? КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

341. Какие степени окисления проявляют галогены в соединениях? Приведите примеры соединений в разных степенях окисления. Чем объясняется наибольшая прочность связи в молекуле Cl_2 в сравнении с молекулами остальных галогенов? Ответ поясните.

342. Как получают хлор в промышленности и в лаборатории? Напишите уравнения реакций взаимодействия хлора с водой и щелочью. Составьте уравнения электронного баланса.

343. Как изменяется температура кипения в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$? Чем объясняется аномально высокая температура кипения фтороводорода в сравнении с остальными галогеноводородами? Как получают галогеноводороды? Напишите уравнения реакций. Для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения электронного баланса.

344. Можно ли получить бромоводород и иодоводород действием серной кислоты на их соли? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Составьте уравнения ионно-электронного баланса.

345. Укажите и объясните характер изменения кислотных и окислительных свойств в ряду кислородсодержащих кислот хлора. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите возможность окисления бромоводорода до свободного брома хлорноватистой кислотой. Ответ подтвердите расчетом ΔG_{298}° реакции.

346. Как получают хлорную известь? Приведите уравнения реакций, характеризующие ее окислительные свойства. Составьте уравнения электронного баланса. Где применяется хлорная известь?

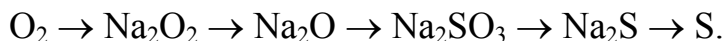
347. Опишите строение молекулы озона с позиций метода ВС. Как образуется озон в природе? Какова его роль? Может ли озон существовать в воздухе, содержащем в значительной концентрации SO_2 и CO_2 ? Ответ поясните.

348. Укажите способы получения пероксида водорода. Напишите уравнения реакций, характеризующие его химические свойства. Для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения электронного баланса.

349. Как классифицируют оксиды? На примере оксидов элементов III периода Периодической системы покажите изменение кислотно-основных свойств оксидов. Напишите уравнения реакций

взаимодействия приведенных оксидов различной природы между собой.

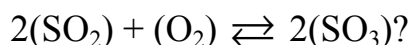
350. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



Для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения электронного баланса.

351. Напишите уравнения реакций, характеризующие химические свойства серы. Составьте уравнения электронного баланса.

352. Объясните строение молекул SO_2 и SO_3 с позиций метода ВС. Какими изменениями температуры, давления и концентрации можно увеличить выход продукта в реакции:



353. Как получают сероводород в промышленности и лаборатории? Какими свойствами он обладает? Напишите уравнения реакций. Для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения электронного баланса.

354. Дайте характеристику окислительно-восстановительных свойств сернистой кислоты. Ответ подтвердите уравнениями реакций. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите возможность окисления сероводорода сернистой кислотой. Рассчитайте ΔG_{298}° процесса.

355. Напишите уравнения реакций, лежащие в основе получения серной кислоты контактным способом. Почему при производстве серной кислоты SO_3 поглощают не водой, а концентрированной серной кислотой? Каков состав олеума?

356. В чем проявляются отличия окислительных свойств разбавленной и концентрированной серной кислоты? Приведите уравнения реакций взаимодействия магния с разбавленной и концентрированной серной кислотой, мышьяка с концентрированной серной кислотой. Составьте уравнения ионно-электронного баланса.

357. Опишите строение молекулы азота по методу ВС и МО. Чем объясняется устойчивость молекулы N_2 ? Как получают азот в промышленности и лаборатории? Приведите соответствующие уравнения реакций.

358. Приведите примеры реакций термического разложения солей: бромида, дихромата, карбоната, нитрата, нитрита, сульфата аммония. В каком случае в реакции образуется аммиак? Для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения электронного баланса.

359. Напишите, какие оксиды образует азот. Классифицируйте их. Напишите уравнения реакций, характеризующие химические свойства этих оксидов. Для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения электронного баланса.

360. Какой из оксидов азота можно получить из простых веществ? При каких условиях возможен этот процесс? Ответ подтвердите термодинамическим расчетом.

361. Приведите уравнения реакций, лежащие в основе получения азотной кислоты в промышленности. Почему раствор концентрированной азотной кислоты при хранении на свету приобретает бурый цвет?

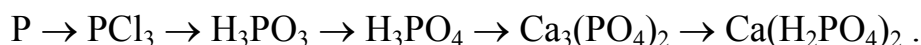
362. Какие аллотропные модификации фосфора известны? Приведите структурную формулу молекулы белого фосфора. Чем объясняется неустойчивость молекулы P_4 ? Напишите уравнение реакции взаимодействия белого фосфора со щелочью. Составьте уравнения электронного баланса.

363. Как получают фосфор в промышленности? Какова роль оксида кремния в этом процессе? Напишите уравнение реакции взаимодействия фосфора с концентрированной азотной кислотой. Составьте уравнения ионно-электронного баланса.

364. Используя значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, определите возможность окисления фосфористой кислоты бромной водой. Рассчитайте ΔG_{298}° процесса.

365. Составьте графические формулы ортофосфорной, фосфористой, фосфорноватистой кислот. Укажите валентность и степень окисления фосфора в этих соединениях. Какова основность указанных кислот? Напишите уравнения реакций взаимодействия кислот со щелочью.

366. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



Для окислительно-восстановительных реакций составьте уравнения электронного баланса.

367. Какие аллотропные модификации углерода известны? Чем обусловлено различие физических свойств алмаза и графита? Рассмотрите свойства углерода как восстановителя и окислителя. Приведите уравнения реакций, составьте электронный баланс.

368. Как получают оксиды углерода(II) и (IV)? Напишите уравнения реакций, характеризующие химические свойства этих оксидов.

369. Какие соединения называют карбидами? По какому признаку их делят на группы? Напишите уравнения взаимодействия Al_4C_3 и CaC_2 с водой.

370. Как получают карбонилы металлов? Какова природа химической связи в карбонилах? Чем обусловлена способность молекулы CO входить в координационную сферу?

371. Как получают водородные соединения углерода? Рассмотрите строение молекул C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 . Укажите тип гибридизации атомных орбиталей углерода в этих соединениях.

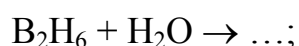
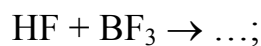
372. Напишите уравнения реакций разложения гидрокарбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов. Какой объем углекислого газа (н. у.) можно получить при термическом разложении 200 г гидрокарбоната натрия?

373. Как получают кремний? Напишите уравнения реакций, характеризующие химические свойства кремния. Составьте уравнения электронного баланса.

374. Почему соли кремниевых кислот легко гидролизуются? Ответ подтвердите уравнениями реакций. Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH 0,02 н. раствора силиката натрия.

375. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе получения оконного и растворимого стекла. Рассчитайте, сколько кремнезема необходимо для получения 1 т оконного стекла.

376. Закончите уравнения реакций, для окислительно-восстановительных реакций составьте электронный или ионно-электронный баланс:



377. Какими способами можно получить бор? Напишите уравнения реакций, характеризующих химические свойства бора. Составьте уравнения электронного баланса.

378. Приведите примеры бороводородных соединений. Как получают диборан? Объясните особенности строения молекулы диборана. Какая молекула более устойчива: B_2H_6 или BH_3 ? Ответ поясните.

379. Какие кислоты образует бор? Рассмотрите строение ортоборной кислоты. Какая из кислот бора устойчива в растворе? Какова особенность диссоциации ортоборной кислоты в водных растворах?

380. Чем объясняется невозможность существования ортоборатов в водных растворах? Какие соединения бора образуются при взаимодействии ортоборной кислоты с гидроксидом натрия? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера задач, относящихся к данному варианту
01	I	1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141, 161, 181
	II	201, 221, 241, 261, 281, 301, 321, 341, 361
02	I	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162, 182
	II	202, 222, 242, 262, 282, 302, 322, 342, 362
03	I	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163, 183
	II	203, 223, 243, 263, 283, 303, 323, 343, 363
04	I	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164, 184
	II	204, 224, 244, 264, 284, 304, 324, 344, 364
05	I	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165, 185
	II	205, 225, 245, 265, 285, 305, 325, 345, 365
06	I	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166, 186
	II	206, 226, 246, 266, 286, 306, 326, 346, 366
07	I	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167, 187
	II	207, 227, 247, 267, 287, 307, 327, 347, 367
08	I	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168, 188
	II	208, 228, 248, 268, 288, 308, 328, 348, 368
09	I	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169, 189
	II	209, 229, 249, 269, 289, 309, 329, 349, 369
10	I	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190
	II	210, 230, 250, 270, 290, 310, 330, 350, 370
11	I	11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151, 171, 191
	II	211, 231, 251, 271, 291, 311, 331, 351, 371
12	I	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172, 192
	II	212, 232, 252, 272, 292, 312, 332, 352, 372
13	I	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173, 193
	II	213, 233, 253, 273, 293, 313, 333, 353, 373
14	I	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174, 194
	II	214, 234, 254, 274, 294, 314, 334, 354, 374

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера задач, относящихся к данному варианту
15	I	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175, 195
	II	215, 235, 255, 275, 295, 315, 335, 355, 375
16	I	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176, 196
	II	216, 236, 256, 276, 296, 316, 336, 356, 376
17	I	17, 37, 57, 77, 97, 117, 147, 157, 177, 197
	II	217, 237, 257, 277, 297, 317, 337, 357, 377
18	I	18, 38, 58, 78, 98, 118, 148, 158, 178, 198
	II	218, 238, 258, 278, 298, 318, 338, 358, 378
19	I	19, 39, 59, 79, 99, 119, 149, 159, 179, 199
	II	219, 239, 259, 279, 299, 319, 339, 359, 379
20	I	20, 40, 60, 80, 100, 120, 150, 160, 180, 200
	II	220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360, 380
21	I	1, 22, 43, 64, 85, 106, 127, 148, 169, 190
	II	202, 223, 244, 265, 286, 307, 328, 349, 370
22	I	2, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149, 170, 191
	II	203, 224, 245, 266, 287, 308, 329, 350, 371
23	I	3, 24, 45, 66, 87, 108, 129, 150, 171, 192
	II	204, 225, 246, 267, 288, 309, 330, 351, 372
24	I	4, 25, 46, 67, 88, 109, 130, 151, 172, 193
	II	205, 226, 247, 268, 289, 310, 331, 352, 373
25	I	5, 26, 47, 68, 89, 110, 131, 152, 173, 194
	II	206, 227, 248, 269, 290, 311, 332, 353, 374
26	I	6, 27, 48, 69, 90, 111, 132, 153, 174, 195
	II	207, 228, 249, 270, 291, 312, 333, 354, 375
27	I	7, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154, 175, 196
	II	208, 229, 250, 271, 292, 313, 334, 355, 376
28	I	8, 29, 50, 71, 92, 113, 134, 155, 176, 197
	II	209, 230, 251, 272, 293, 314, 335, 356, 377
29	I	9, 30, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 177, 198
	II	210, 231, 252, 273, 294, 315, 336, 357, 378
30	I	10, 31, 52, 73, 94, 115, 136, 157, 178, 199
	II	211, 232, 253, 274, 295, 316, 337, 358, 379
31	I	11, 32, 53, 74, 95, 116, 137, 158, 179, 200
	II	212, 233, 254, 275, 296, 317, 338, 359, 380

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера задач, относящихся к данному варианту
32	I	12, 33, 54, 75, 96, 117, 138, 159, 180, 181
	II	213, 234, 255, 276, 297, 318, 339, 360, 361
33	I	13, 34, 55, 76, 97, 118, 139, 160, 161, 182
	II	214, 235, 256, 277, 298, 319, 340, 341, 362
34	I	14, 35, 56, 77, 98, 119, 140, 141, 162, 183
	II	215, 236, 257, 278, 299, 320, 321, 342, 363
35	I	15, 36, 57, 78, 99, 120, 121, 142, 163, 184
	II	216, 237, 258, 279, 300, 301, 322, 343, 364
36	I	16, 37, 58, 79, 100, 101, 122, 143, 164, 185
	II	217, 238, 259, 280, 281, 302, 323, 344, 365
37	I	17, 38, 59, 80, 81, 102, 123, 144, 165, 186
	II	218, 239, 260, 261, 282, 303, 324, 345, 366
38	I	18, 39, 60, 61, 82, 103, 124, 145, 166, 187
	II	219, 240, 241, 262, 283, 304, 325, 346, 367
39	I	19, 40, 41, 62, 83, 104, 125, 146, 167, 188
	II	220, 221, 242, 263, 284, 305, 326, 347, 368
40	I	20, 21, 42, 63, 84, 105, 126, 147, 168, 189
	II	201, 222, 243, 264, 285, 306, 327, 348, 369
41	I	1, 23, 45, 67, 89, 111, 133, 155, 177, 199
	II	203, 225, 247, 269, 291, 313, 335, 357, 379
42	I	2, 24, 46, 68, 90, 112, 134, 156, 178, 200
	II	204, 226, 248, 270, 292, 314, 336, 358, 380
43	I	3, 25, 47, 69, 91, 113, 135, 157, 179, 181
	II	205, 227, 249, 271, 293, 315, 337, 359, 361
44	I	4, 26, 48, 70, 92, 114, 136, 158, 180, 182
	II	206, 228, 250, 272, 294, 316, 338, 360, 362
45	I	5, 27, 49, 71, 93, 115, 137, 159, 161, 183
	II	207, 229, 251, 273, 295, 317, 339, 341, 363
46	I	6, 28, 50, 72, 94, 116, 138, 160, 162, 184
	II	208, 230, 252, 274, 296, 318, 340, 342, 364
47	I	7, 29, 51, 73, 95, 117, 139, 141, 163, 185
	II	209, 231, 253, 275, 297, 319, 321, 343, 365
48	I	8, 30, 52, 74, 96, 118, 140, 142, 164, 186
	II	210, 232, 254, 276, 298, 320, 322, 344, 366

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера задач, относящихся к данному варианту
49	I	9, 31, 53, 75, 97, 119, 121, 143, 165, 187
	II	211, 233, 255, 277, 299, 301, 323, 345, 367
50	I	10, 32, 54, 76, 98, 120, 122, 144, 166, 188
	II	212, 234, 256, 278, 300, 302, 324, 346, 368
51	I	11, 33, 55, 77, 99, 101, 123, 145, 167, 189
	II	213, 235, 257, 279, 281, 303, 325, 347, 369
52	I	12, 34, 56, 78, 100, 102, 124, 146, 168, 190
	II	214, 236, 258, 280, 282, 304, 326, 348, 370
53	I	13, 35, 57, 79, 81, 103, 125, 147, 169, 191
	II	215, 237, 259, 261, 283, 305, 327, 349, 371
54	I	14, 36, 58, 80, 82, 104, 126, 148, 170, 192
	II	216, 238, 260, 262, 284, 306, 328, 350, 372
55	I	15, 37, 59, 61, 83, 105, 127, 149, 171, 193
	II	217, 239, 241, 263, 285, 307, 329, 351, 373
56	I	16, 38, 60, 62, 84, 106, 128, 150, 172, 194
	II	218, 240, 242, 264, 286, 308, 330, 352, 374
57	I	17, 39, 41, 63, 85, 107, 129, 151, 173, 195
	II	219, 221, 243, 265, 287, 309, 331, 353, 375
58	I	18, 40, 42, 64, 86, 108, 130, 152, 174, 196
	II	220, 222, 244, 266, 288, 310, 332, 354, 376
59	I	19, 21, 43, 65, 87, 109, 131, 153, 175, 197
	II	201, 223, 245, 267, 289, 311, 333, 355, 377
60	I	20, 22, 44, 66, 88, 110, 132, 154, 176, 198
	II	202, 224, 246, 268, 290, 312, 334, 356, 378
61	I	1, 24, 47, 70, 93, 116, 139, 142, 165, 188
	II	204, 227, 250, 273, 296, 319, 322, 345, 368
62	I	2, 25, 48, 71, 94, 117, 140, 143, 166, 189
	II	205, 228, 251, 274, 297, 320, 323, 346, 369
63	I	3, 26, 49, 72, 95, 118, 121, 144, 167, 190
	II	206, 229, 252, 275, 298, 301, 324, 347, 370
64	I	4, 27, 50, 73, 96, 119, 122, 145, 168, 191
	II	207, 230, 253, 276, 299, 302, 325, 348, 371
65	I	5, 28, 51, 74, 97, 120, 123, 146, 169, 192
	II	208, 231, 254, 277, 300, 303, 326, 349, 372

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера задач, относящихся к данному варианту
66	I	6, 29, 52, 75, 98, 101, 124, 147, 170, 193
	II	209, 232, 255, 278, 281, 304, 327, 350, 373
67	I	7, 30, 53, 76, 99, 102, 125, 148, 171, 194
	II	210, 233, 256, 279, 282, 305, 328, 351, 374
68	I	8, 31, 54, 77, 100, 103, 126, 149, 172, 195
	II	211, 234, 257, 280, 283, 306, 329, 352, 375
69	I	9, 32, 55, 78, 81, 104, 127, 150, 173, 196
	II	212, 235, 258, 261, 284, 307, 330, 353, 376
70	I	10, 33, 56, 79, 82, 105, 128, 151, 174, 197
	II	213, 236, 259, 262, 285, 308, 331, 354, 377
71	I	11, 34, 57, 80, 83, 106, 129, 152, 175, 198
	II	214, 237, 260, 263, 286, 309, 332, 355, 378
72	I	12, 35, 58, 61, 84, 107, 130, 153, 176, 199
	II	215, 238, 241, 264, 287, 310, 333, 356, 379
73	I	13, 36, 59, 62, 85, 108, 131, 154, 177, 200
	II	216, 239, 242, 265, 288, 311, 334, 357, 380
74	I	14, 37, 60, 63, 86, 109, 132, 155, 178, 181
	II	217, 240, 243, 266, 289, 312, 335, 358, 361
75	I	15, 38, 41, 64, 87, 110, 133, 156, 179, 182
	II	218, 221, 244, 267, 290, 313, 336, 359, 362
76	I	16, 39, 42, 65, 88, 111, 134, 157, 180, 183
	II	219, 222, 245, 268, 291, 314, 337, 360, 363
77	I	17, 40, 43, 66, 89, 112, 135, 158, 161, 184
	II	220, 223, 246, 269, 292, 315, 338, 341, 364
78	I	18, 21, 44, 67, 90, 113, 136, 159, 162, 185
	II	201, 224, 247, 270, 293, 316, 339, 342, 365
79	I	19, 22, 45, 68, 91, 114, 137, 160, 163, 186
	II	202, 225, 248, 271, 294, 317, 340, 343, 366
80	I	20, 23, 46, 69, 92, 115, 138, 141, 164, 187
	II	203, 226, 249, 272, 295, 318, 321, 344, 367
81	I	1, 25, 49, 73, 97, 101, 125, 149, 173, 197
	II	205, 229, 253, 277, 281, 305, 329, 353, 377
82	I	2, 26, 50, 74, 98, 102, 126, 150, 174, 198
	II	206, 230, 254, 278, 282, 306, 330, 354, 378

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера задач, относящихся к данному варианту
83	I	3, 27, 51, 75, 99, 103, 127, 151, 175, 199
	II	207, 231, 255, 279, 283, 307, 331, 355, 379
84	I	4, 28, 52, 76, 100, 104, 128, 152, 176, 200
	II	208, 232, 256, 280, 284, 308, 332, 356, 380
85	I	5, 29, 53, 77, 81, 105, 129, 153, 177, 181
	II	209, 233, 257, 261, 285, 309, 333, 357, 361
86	I	6, 30, 54, 78, 82, 106, 130, 154, 178, 182
	II	210, 234, 258, 262, 286, 310, 334, 358, 362
87	I	7, 31, 55, 79, 83, 107, 131, 155, 179, 183
	II	211, 235, 259, 263, 287, 311, 335, 359, 363
88	I	8, 32, 56, 80, 84, 108, 132, 156, 180, 184
	II	212, 236, 260, 264, 288, 312, 336, 360, 364
89	I	9, 33, 57, 61, 85, 109, 133, 157, 161, 185
	II	213, 237, 241, 265, 289, 313, 337, 341, 365
90	I	10, 34, 58, 62, 86, 110, 134, 158, 162, 186
	II	214, 238, 242, 266, 290, 314, 338, 342, 366
91	I	11, 35, 59, 63, 87, 111, 135, 159, 163, 187
	II	215, 239, 243, 267, 291, 315, 339, 343, 367
92	I	12, 36, 60, 64, 88, 112, 136, 160, 164, 188
	II	216, 240, 244, 268, 292, 316, 340, 344, 368
93	I	13, 37, 41, 65, 89, 113, 137, 141, 165, 189
	II	217, 221, 245, 269, 293, 317, 321, 345, 369
94	I	14, 38, 42, 66, 90, 114, 138, 142, 166, 190
	II	218, 222, 246, 270, 294, 318, 322, 346, 370
95	I	15, 39, 43, 67, 91, 115, 139, 143, 167, 191
	II	219, 223, 247, 271, 295, 319, 323, 347, 371
96	I	16, 40, 44, 68, 92, 116, 140, 144, 168, 192
	II	220, 224, 248, 272, 296, 320, 324, 348, 372
97	I	17, 21, 45, 69, 93, 117, 121, 145, 169, 193
	II	201, 225, 249, 273, 297, 301, 325, 349, 373
98	I	18, 22, 46, 70, 94, 118, 122, 146, 170, 194
	II	202, 226, 250, 274, 298, 302, 326, 350, 374
99	I	19, 23, 47, 71, 95, 119, 123, 147, 171, 195
	II	203, 227, 251, 275, 299, 303, 327, 351, 375
00	I	20, 24, 48, 72, 96, 120, 124, 148, 172, 196
	II	204, 228, 252, 276, 300, 304, 328, 352, 376

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 1992.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1998 (2003).
3. Новікаў, Г. І. Асновы агульнай хіміі / Г. І. Новікаў, І. М. Жарскі. – Мінск: Выш. шк., 1995.
4. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – Л.: Химия, 1988.
5. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – 25-е изд., стереотип. – Л.: Химия, 1987.
6. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск: Университетское, 1987.
7. Суворов, А. В. Общая химия / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб.: Химия, 1994.
8. Кемпбел, Дж. Современная общая химия: в 3 т. / Дж. Кемпбел. – М.: Мир, 1975. – 3 т.
9. Коровин, Н. В. Общая химия: учебник для техн. направ. и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М.: Высш. шк., 2003.
10. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. – М.: Высш. шк., 2004.
11. Зайцев, О. С. Общая химия. Состояние вещества и химические реакции: учеб. пособие для вузов / О. С. Зайцев. – М.: Химия, 1990.
12. Дробашева, Т. И. Общая химия: учебник / Т. И. Дробашева. – Ростов н/Д.: Феникс, 2004.
13. Зубович, И. А. Неорганическая химия: учебник для технол. спец. вузов / И. А. Зубович. – М.: Высш. шк., 1989.
14. Жарский, И. М. Большой химический справочник / И. М. Жарский, А. И. Волков. – Минск: Современная шк., 2005.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Программа дисциплины	4
Методические указания к выполнению контрольных работ	13
Основные понятия и законы химии	14
Строение атома. Периодический закон Д. И. Менделеева	22
Химическая связь и строение молекул	32
Основные классы неорганических соединений	44
Термохимия	61
Химическое равновесие	72
Растворы. Способы выражения состава растворов	85
Электролиты. Водородный показатель. Реакции обмена в растворах электролитов	92
Произведение растворимости. Условие образования осадка	100
Гидролиз солей	106
Окислительно-восстановительные реакции	118
Гальванические элементы. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций	135
Коррозия металлов. Электролиз	145
Комплексные соединения	153
Металлы и их соединения	160
Неметаллы и их соединения	165
Таблица вариантов контрольных работ	171
Рекомендуемая литература	177

Учебное издание

Жарский Иван Михайлович
Белоусова Валентина Викторовна
Бычек Инга Владимировна [и др.]

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 02.09.2010. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 10,4. Уч.-изд. л. 10,7.
Тираж 200 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.